



Etudes sur la phase carbure de bore. Corrélations propriétés-composition

Michel Bouchacourt

► To cite this version:

Michel Bouchacourt. Etudes sur la phase carbure de bore. Corrélations propriétés-composition. Génie des procédés. INP Grenoble, 1982. Français. <tel-01177071>

HAL Id: tel-01177071

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01177071>

Submitted on 16 Jul 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES

par

Michel BOUCHACOURT

Docteur de Spécialité

ETUDES SUR LA PHASE CARBURE DE BORE CORRELATIONS PROPRIETES-COMPOSITION

Soutenue le 17 JUIN 1982 devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur

P. HAGENMULLER

Président

Messieurs

R. COHEN-ADAD

J. DRIOLE

H. PASTOR

M. SOUSTELLE

F. THEVENOT

Examineurs

DK=778249

546.671 BOU

BOUCHACOURT, M.

*Thèse : Etudes sur la phase carbure de bore :
corrélations propriétés-composition.*

INP Grenoble

3 4200 01252198 1

1982

Emprunté par	Date	Retour

ppn = 004-887-816
DK = 778249

546.671 BOU

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ
SCIENTIFIQUE ET MÉDICALE

L'INSTITUT
NATIONAL POLYTECHNIQUE

DE GRENOBLE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR D'ÉTAT ES-SCIENCES

par

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

Michel BOUCHACOURT

Docteur de Spécialité



ETUDES SUR LA PHASE CARBURE DE BORE CORRELATIONS PROPRIETES-COMPOSITION

Soutenue le 17 JUIN 1982 devant la Commission d'Examen

JURY

Monsieur

P. HAGENMULLER

Président

Messieurs

R. COHEN-ADAD

J. DRIOLE

H. PASTOR

M. SOUSTELLE

F. THEVENOT

Examineurs

THESE

THESE
MONTAGNE

THESE
MONTAGNE

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE de GRENOBLE

Monsieur Gabriel CAU : Président

MEMBRES DU CORPS ENSEIGNANT DE L'U.S.M.G.

PROFESSEURS TITULAIRES

- Melle AGNIUS-DELORD Claudine	Physique pharmaceutique
ALARY Josette	Chimie analytique
- MM. AMBLARD Pierre	Clinique de dermatologie
AMBROISE-THOMAS Pierre	Parasitologie
ARNAUD Paul	Chimie
ARVIEU Robert	I.S.N.
AUBERT Guy	Physique
AYANT Yves	Physique approfondie
- Mme BARBIER Marie-Jeanne	Electrochimie
- MM. BARBIER Jean-Claude	Physique Expérimentale
BARBIER Reynold	Géologie appliquée
BARJON Robert	Physique nucléaire
BARNOND Fernand	Biosynthèse de la cellulose
BARRA Jean-René	Statistiques
BARRIE Joseph	Clinique chirurgicale A
BEAUDOING André	Clinique de Pédiatrie et Puériculture
BELORIZKY Elie	Physique
BENZAKEN Claude	Mathématiques appliquées
- Mme BERIEL Hélène	Pharmacodynamie
- M. BERNARD Alain	Mathématiques Pures
- Mme BERTRANDIAS Françoise	Mathématiques Pures
- MM. BERTRANDIAS Jean-Paul	Mathématiques Pures
BEZES Henri	Clinique chirurgicale et Traumatologie
BILLET Jean	Géographie
BLAMBERT Maurice	Mathématiques Pures
BONNET Jean-Louis	Clinique ophtalmologique
BONNET-EYMARD Joseph	Clinique Hépto-gastro-entérologique
- Mme BONNIER Jeanne-Marie	Chimie générale
- MM. BOUCHERLE André	Chimie et Toxicologie
BOUCHEZ Robert	Physique nucléaire
BOUCHET Yves	Anatomie
BOUTET DE MONVEL Louis	Mathématiques pures
BRAVARD Yves	Géographie
BUTEL Jean	Orthopédie
CABANEL Guy	Clinique rhumatologie et Hydrologique
CARLIER Georges	Biologie végétale
CAU Gabriel	Médecine légale et toxicologie
CAUQUIS Georges	Chimie organique
CHARACHON Robert	Clinique oto-rhino-laryngologique
CHATEAU Robert	Clinique de neurologie
CHIECN Pierre	Biologie animale
COEUR André	Chimie analytique et dermatologie
CONDERC Pierre	Anatomie pathologie
CRABBE Pierre	C.E.R.M.O.

DEBELMAS Jacques	Géologie générale
DEGRANGE Charles	Zoologie
DELORMAS Pierre	Pneumophtisiologique
DENIS Bernard	Clinique cardiologique
DEPORTES Charles	Chimie Minérale
DESRE Pierre	Métallurgie
DODU Jacques	Mécanique appliquées (IUT I)
DOLIQUE Jean-Michel	Physique des plasmas
DREYFUS Bernard	Thermodynamique
DUCKROS Pierre	Cristallographie
FONTAINE Jean-Marc	Maths Pures
GAGNAIRE Didier	Chimie physique
GALVANI Octave	Mathématiques pures
GASTINEL Noël	Analyse numérique
GAVEND Michel	Pharmacologie
GEINDRE Michel	Electroradiologie
GERBER Robert	Mathématiques pures
GERMAIN Jean-Pierre	Mécanique
GIRAUD Pierre	Géologie
JANIN Bernard	Géographie
JEANNIN Charles	Pharmacie galénique
JOLY Jean-René	Mathématiques pures
KAHANE André	Physique générale
KLEIN Joseph	Mathématiques Pures
KOSZUL Jean-Louis	Mathématiques pures
KRAVTCHENKO Julien	Mécanique
LACAZE Albert	Thermodynamique
LACHARME Jean	Biologie cellulaire
- Mme LAJZEROWICZ Janine	Physique
- MM. LAJZEROWICZ Joseph	Physique
LATREILLE René	Chirurgie thoracique
LATURAZE Jean	Biochimie pharmaceutique
LAURENT Pierre-Jean	Mathématiques appliquées
LE NOC Pierre	Bactériologie-Virologie
LE ROY Philippe	Mécanique (IUT I)
LLIBOUTRY Louis	Géophysique
LOISEAUX Jean-Marie	Sciences nucléaires
LONGUEQUEUE Jean-Pierre	Physique nucléaire -I.S.N.
LOUP Jean	Géographie
LUU-DUC Cuong	Chimie organique
- Melle LUTZ Elisabeth	Mathématiques pures
- MM. MALINAS Yves	Clinique obstétricale
MAYNARD Roger	Physique du solide
MAZARE Yves	Clinique médicale A
MICHEL Robert	Minéralogie et pétrographie
MICOUD Max	Clinique maladies infectieuses
MOURIQUAND Claude	Histologie
MOUSSA André	Chimie nucléaire
NEGRE Robert	Mécanique
NOZIERES Philippe	Spectrométrie physique
OZENDA Paul	Botanique
PAYAN Jean-Jacques	Mathématiques pures
PEDAY-PEYROULA Jean-Claude	Physique
PERRET Jean	Séméiologie médicale (neurologie)
RACHAIL Michel	Clinique médicale B
RASSAT André	Chimie systématique
RENARD Michel	Thermodynamique

- Mme	RENAUDET Jacqueline	Bactériologie virologie
- M.	REVOL Michel	Urologie
- Mme	RINAUDO Marguerite	Chimie macromoléculaire
- MM.	DE ROUGEMONT Jacques SARRAZIN Roger	Neuro-chirurgie Clinique chirurgicale B
- Mme	SEIGLE-MURANDI Françoise	Botanique
- MM.	SENGEL Philippe SIBILLE Robert SOUTIF Michel TANCHE Maurice VAILLANT François VALENTIN Jacques VAN CUTSEM Bernard VAUQUOIS Bernard	Zoologie Construction mécanique (IUT I) Physique générale Physiologie Zoologie Physique nucléaire Mathématiques appliquées Mathématiques appliquées
- Mme	VERAIN Alice	Pharmacie galénique
- MM.	VERAIN André VEYRET Paul VIGNAIS Pierre	Biophysique Géographie Biochimie médicale

PROFESSEURS ASSOCIES

- MM.	GREENE Richard ROTH Walter SZYMANSKI Zdzislaw	Basses Températures Cristallographie Institut des Sciences Nucléaires
-------	---	---

PROFESSEURS SANS CHAIRE

- MM.	ARMAND Gilbert BENZAKEN Claude BIAREZ Jean-Pierre BILLET Jean BOST Michel BRUGEL Lucien BUISSON Roger CHAMBAZ Edmond CHAMPETIER Jean CHARBON Michel COHEN-ABDAD Jean-Pierre COLOMB Maurice CONTE René DELOBEL Claude	Géographie Mathématiques appliquées Mécanique Géographie Pédiatrie Energétique (IUT I) Physique (IUT I) Biochimie Anatomie Géographie Spectrométrie physique Biochimie médicale Physique (IUT I) M.I.A.G.
- Mme	DEPASSEL Roger	Mécanique des fluides
- Mme	ETERRADOSSI Jacqueline	Physiologie
- MM.	GAUTRON René GIDON Paul GLENAT René GROULADE Joseph HACQUES Gérard HOLLARÉ Daniel HUGONOT Robert LEELMAN Simon JALBERT Pierre JULLIEN Pierre	Chimie Géologie et Minéralogie Chimie organique Biochimie médicale Calcul numérique Hématologie Médecine interne Physiologie animale Histologie Mathématiques appliquées

- Mme KAHANE Josette Physique
- MM. KRAKOWIACK Sacha Mathématiques appliquées
 KUHN Gérard Physique (IUT I)
 MACHE Régis Physiologie végétale
 MAGNIN Robert Hygiène Sécurité
 MARECHAL Jean Mécanique
 MICHOUPLIER Jean Physique (IUT)
- Mme MINIER Colette Physique (IUT I)
- MM. PELMONT Jean Biochimie
 PERRIAUX Jean-Jacques Géologie et minéralogie
 PFISTER Jean-Claude Physique du solide
- Melle PIERY Yvette Physiologie animale
- MM. PHELIP Xavier Rhumatologie
 RAYNAUD Hervé M.I.A.G.
 REBECQ Jacques Biologie (CUS)
 REYMOND Jean-Charles Chirurgie générale
 RICHARD Lucien Biologie végétale
 SARROT-REYNAULD Jean Géologie
- Mme SOUTIF Jeanne Physique générale
- MM. STIEGLITZ Paul Anesthésiologie
 VIALON Pierre Géologie

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

- MM. ARMAND Yves Chimie (IUT I)
 AURIAULT Jean-Louis Mécanique (IUT I)
 DACHELOT Yvan Endocrinologie
 BARGE Michel Neuro-chirurgie
 BEGUIN Claude Chimie organique
 BENABID Alim-Louis Médecine et chirurgie expérimentales
 BERNARD Pierre Gynécologie
 BOITET Christian Mathématiques appliquées
 BOUCHARLAT Jacques Psychiatrie adultes
- Mme BOUCHE Liane Mathématiques (CUS)
- MM. CHERADAME Hervé Chimie papetière (EFP)
 CHIAVERINA Jean Biologie appliquées (EFP)
 COHEN Henri Mathématiques pures
 COLIN DE VERDIERE Yves Maths pures
 CONTAMIN Charles Chirurgie thoracique et cardio-vasculaire
 CORDONNIER Daniel Néphrologie
 COULOMB Max Radiologie
 CROUZET Guy Radiologie
 CYROT Michel Physique du solide
 DEBRU Jean-Luc Médecine interne
 DOUCE Roland Physiologie végétale
 DUSSAUD René Mathématiques (CUS)
 DYON Jean-François Chirurgie infantile

- MM. FAURE Claude
 FAURE Jacques
 FAURE Gilbert
 FLOYRAC Roger
 FOURNET Jacques
 GAUTIER Robert
 GIDON Maurice
 GIRARDET Pierre
 GROS Yves
 GUIDICELLI Henri
 GUIGNIER Michel
 GUITTON Jacques
 HICTER Pierre
 JUNIEN-LAVILLAVROY Claude
 KOLODIE Lucien
 MALLION Jean-Michel
 MARTIN-BOUYER Michel
 MASSOT Christian
 MOUILLON Michel
 NEMOZ Alain
 NOUGARET Marcel
 OUDET Bruno
 PARAMELLE Bernard
 PEFFEN René
 PERKAUD Robert
 PERRIER Guy
 RACINET Claude
 RAMBAUD Pierre
 RAPHAEL Bernard
 ROBERT Jean-Bernard
 SAKAROVITCH Michel
 SCHAEERER René
 SEIGNEURIN J. Marie
 SOTTO Jean-Jacques
 STOEBNER Pierre
 STUTZ Pierre
 VROUSOS Constantin

Anatomie
 Médecine légale
 Urologie
 Biophysique
 Hépatogastro-entérologie
 Chirurgie générale
 Géologie
 Anesthésiologie
 Physique (IUT I)
 Chirurgie générale
 Thérapeutique
 Chimie
 Chimie
 O.R.L.
 Hématologie
 Médecine du travail
 Chimie (CUS)
 Médecine interne
 Ophtalmologie
 Thermodynamique
 Automatique (IUT I)
 M.I.A.G.
 Pneumologie
 Métallurgie (IUT I)
 Chimie (IUT I)
 Géophysique-glaciologie
 Gynécologie et Obstétrique
 Pédiatrie
 Stomatologie
 Chimie-Physique
 Maths appliquées
 Cancérologie
 Bactériologie-virologie
 Hématologie
 Anatomie Pathologie
 Mécanique
 Radiologie

MAITRE LE CONFERENCES ASSOCIE

M. SIDNEY Stuart

Mathématiques pures

PROFESSEURS DELEGUES

MM. DEMENGE Pierre
 ROCHAT Jacques

Pharmacodynamie
 Hygiène et hydrologie (Pharmacie)

Fait à Saint-Martin d'Hères, le 17 Novembre 1980

Président : Daniel BLOCH

Vice-Présidents : René CARRE
Hervé CHERADAME
Marcel IVANES

PROFESSEURS DES UNIVERSITES

ANCEAU François	E.N.S.I.M.A.G
BARRAUD Alain	E.N.S.I.E.G
BESSON Jean	E.N.S.E.E.G
BLIMAN Samuel	E.N.S.E.R.G
BLOCH Daniel	E.N.S.I.E.G
BOIS Philippe	E.N.S.H.G
BONNETAIN Lucien	E.N.S.E.E.G
BONNIER Etienne	E.N.S.E.E.G
BOUVARD Maurice	E.N.S.H.G
BRISSENEAU Pierre	E.N.S.I.E.G
BUYLE-BODIN Maurice	E.N.S.E.R.G
CAVAIGNAC Jean-François	E.N.S.I.E.G
CHARTIER Germain	E.N.S.I.E.G
CHENEVIER Pierre	E.N.S.E.R.G
CHERADAME Hervé	M.C.P.P
CHERUY Arlette	E.N.S.I.E.G
CHIAVERINA Jean	M.C.P.P
COHEN Joseph	E.N.S.E.R.G
COUMES André	E.N.S.E.R.G
DURAND Francis	E.N.S.E.E.G
DURAND Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
FELICI Noël	E.N.S.I.E.G
FOULARD Claude	E.N.S.I.E.G
GENTIL Pierre	E.N.S.E.R.G
GUERIN Bernard	E.N.S.E.R.G
GUYOT Pierre	E.N.S.E.E.G
IVANES Marcel	E.N.S.I.E.G
JAUSSAUD Pierre	E.N.S.I.E.G
JOUBERT Jean-Claude	E.N.S.I.E.G
JOURDAIN Geneviève	E.N.S.I.E.G
LACOUME Jean-Louis	E.N.S.I.E.G
LATOMBE Jean-Claude	E.N.S.I.M.A.G
LEROY Philippe	E.N.S.H.G
LESIEUR Marcel	E.N.S.H.G
LESPINARD Georges	E.N.S.H.G
LONGEQUEUE Jean-Pierre	E.N.S.I.E.G
MAZARE Guy	E.N.S.I.M.A.G
MOREAU René	E.N.S.H.G
MORET Roger	E.N.S.I.E.G
MOSSIERE Jacques	E.N.S.I.M.A.G
PARIAUD Jean-Charles	E.N.S.E.E.G
PAUTHENET René	E.N.S.I.F.G
PERRET René	E.N.S.I.E.G
PERRET Robert	E.N.S.I.E.G

SOHM Jean-Claude
VEILLON Gérard
ZADWORNY François

E.N.S.E.E.G
E.N.S.I.M.A.G
E.N.S.E.R.G

M.C.P.P
E.N.S.H.G
E.N.S.E.E.G
E.N.S.I.E.G
E.N.S.E.R.G

[illegible]

CHERCHEURS DU MINISTERE DE L'INDUSTRIE

(Directeurs et Maîtres de recherche - E.N.S Mines Saint Etienne)

LESBATS Pierre	Directeur de recherche
BISCONDI Michel	Maître de recherche
KOBYLANSKI André	Maître de recherche
LE COZE Jean	Maître de recherche
THEVENOT François	Maître de recherche
TRAN MINH Canh	Maître de recherche
LALAUZE René	Maître de recherche
LANCELOT Francis	Maître de recherche

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

(Décision du Conseil Scientifique)

E.N.S.E.E.G

BERNARD Claude
BONNET Roland
CAILLET Marcel
CHATILLON Catherine
COULON Michel
EUSTATHOPOULOS Nicolas
HAMMOU Abdelkader
JOD Jean-Charles
MALMEJAC Yves (CENG)
- RAVAIN Denis
SAINFORT (CENG)
SARRAZIN Pierre
TOUZAIN Philippe
URBAIN Georges (Laboratoire des Ultraréfractaires, ODEILLO)

E.N.S.M Saint Etienne

GUILHOT Bernard
THOMAS Gérard
DRIVER Julian

E.N.S.E.R.G

BOREL Joseph
CHEHIKIAN Alain

E.N.S.I.E.G

BORNARD Guy
DESCHIZEAUX Pierre
GLANGEAUD François
LEJEUNE Gérard
PERARD Jacques

E.N.S.H.G

DELHAYE Jean-Marc

E.N.S.I.M.A.G

COURTIN Jacques

à Monsieur F. THEVENOT
Maître de Recherche
à l'Ecole Nationale Supérieure
des Mines de Saint-Etienne
En hommage de profond respect
et de vive gratitude.

A Ma Femme

A Mon Fils

A mes Parents

A tous ceux qui me sont chers.

Le présent travail a été effectué au Département Matériaux et Ingénierie de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne sous la direction de Monsieur THEVENOT. Il m'est très agréable de lui exprimer toute ma reconnaissance pour les conseils et l'aide efficace qu'il m'a apportés tout au long de mes recherches.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur P. HAGENMULLER, Directeur du Laboratoire de Chimie du Solide du CNRS à l'Université de Bordeaux I, correspondant de l'Institut, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Monsieur le Professeur R. COHEN ADAD, Directeur du Laboratoire de Physicochimie Minérale II, associé au CNRS n° 116, de l'Université Claude Bernard Lyon I, a bien voulu examiner ce mémoire, qu'il trouve ici l'expression de ma très profonde gratitude.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur SOUSTELLE, Chef du département "Chimie Physique des processus industriels", à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, qui a accepté de s'associer à ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur H. PASTOR, Ingénieur de la Société EUROTUNGSTENE à Grenoble et à Monsieur J. DRIOLE, Maître de recherche à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble d'avoir bien voulu participer à ce jury.

Monsieur J.R. DONATI, Chef du Département Etude des Matériaux à Electricité de France et Monsieur P. SAINT PAUL, Chef de Division, m'ont accordé de grandes facilités pour achever ce travail. Je les prie d'accepter l'expression de toute ma gratitude.

Je tiens aussi à remercier tout particulièrement Monsieur M. BEAUVY, Ingénieur au Commissariat à l'Energie Atomique de Saclay, Monsieur J. CONARD, Maître de Recherche au CNRS d'Orléans, Monsieur J.M. DUSSEAU, Maître assistant à l'Université de Montpellier, Monsieur J. RUSTE, Ingénieur à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, Monsieur J.C. VIALA, chargé de recherche à l'Université de Lyon I et Mr HERMANN de la Société BRUKER à Wissembourg, pour l'aide qu'ils m'ont apportée et pour les discussions fructueuses que nous avons eues ensemble.

Mes pensées vont également vers Monsieur le Professeur J. CUEILLERON et Monsieur le Professeur H.J. BECHER, aujourd'hui disparus.

Je tiens à exprimer à tout le personnel de l'Ecole et en particulier à mes camarades de travail, C. BRODHAG, P. GOEURIOT et D. TURPIN-LAUNAY, mon amicale sympathie pour l'ambiance agréable qu'ils ont su créer et l'aide qu'ils m'ont apportée.

Mes derniers remerciements vont enfin à M.C. MATHAIS pour la réalisation matérielle de ce manuscrit.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

CHAPITRE I : METHODES EXPERIMENTALES

1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

1-1 - Caractérisation des poudres utilisées pour la synthèse

1-1-1 - Méthodes de caractérisation de la texture des poudres

- microscopie à balayage
- analyse granulométrique par compteur Coulter
- mesure de la surface spécifique (B.E.T.)

1-1-2 - Caractéristiques générales des poudres utilisées

1-2 - Méthodes de préparation des échantillons

1-2-1 - Fusion au canon à électrons

1-2-2 - Croissance de cristaux à partir de solvant (croissance en flux)

1-2-3 - Compression à chaud (frittage sous charge)

- la presse à chaud
- le moule et les poinçons
- atmosphère du traitement
- les programmes de pression et de température
- mesure de la température
- mesure du déplacement

2 - METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUES

2-1 - Méthodes d'analyses

2-1-1 - Analyse chimique

- broyage
- analyse du bore total
- analyse du bore libre
- analyse du carbone total
- analyse du carbone libre
- autres éléments

2-1-2 - Microanalyse électronique quantitative

- conditions expérimentales
- analyse quantitative

2-1-3 - Analyse nucléaire (mesure de rayons γ sous faisceaux)

- 2-3 - Etude métallographique
 - 2-3-1 - Polissage mécanique
 - 2-3-2 - Attaque chimique
 - 2-3-3 - Attaque et polissage électrolytiques
- 2-4 - Etude des paramètres de la maille cristalline
 - 2-4-1 - Appareillage
 - 2-4-2 - Calcul des paramètres de maille
- 2-5 - Mesure de la densité
 - 2-5-1 - Mesure de la densité des échantillons massifs
 - 2-5-2 - Mesure de la densité des poudres
- 2-6 - Spectrométrie infra-rouge
- 2-7 - Résonance magnétique nucléaire du carbone 13 et du bore 11
- 2-8 - Etude des propriétés mécaniques
 - 2-8-1 - Etude de la microdureté KNOOP
 - 2-8-2 - Examen de faciès de rupture
- 2-9 - Etude des propriétés électriques
 - 2-9-1 - Mesure de la résistivité
 - 2-9-2 - Mesure du pouvoir thermoélectrique
 - définitions, conventions
 - dispositif expérimental
 - mesure proprement dite
- 2-10 - Propriétés thermiques : Mesure de la conductivité thermique

CHAPITRE II : ETUDE DU DIAGRAMME DE PHASES

1 - ETUDE DES ECHANTILLONS FONDUS AU CANON A ELECTRONS

- 1-1 - Etude métallographique liée à l'analyse des phases par la microsonde électronique
 - 1-1-1 - Echantillons riches en bore
 - 1-1-2 - Echantillons riches en carbone
 - 1-1-3 - Echantillons ne comportant que du carbure de bore
- 1-2 - Etude radiocristallographique des échantillons fondus

2 - ETUDE DES ECHANTILLONS COMPRIMES A CHAUD

- 2-1 - Compression à chaud du bore

- 2-1-1 - Compression à chaud dans une matrice en graphite
- 2-1-2 - Compression à chaud dans une matrice revêtue par du tantale
- 2-1-3 - Compression à chaud dans une matrice revêtue par du nitrure de bore
- 2-2 - Compression à chaud du carbure de bore
 - 2-2-1 - Compression à chaud dans une matrice en graphite
 - 2-2-2 - Compression à chaud dans une matrice revêtue par du tantale
 - 2-2-3 - Compression à chaud dans une matrice revêtue par du nitrure de bore
- 2-3 - Etude des échantillons comprimés à chaud
 - 2-3-1 - Echantillons riches en bore, détermination du carbure de bore limite riche en bore
 - étude métallographique
 - étude radiocristallographique
 - méthode d'addition généralisée
 - analyse chimique
 - 2-3-2 - Echantillons riches en carbone, détermination du carbure de bore limite riche en carbone
 - observation des précipités de graphite
 - étude radiocristallographique
 - analyse chimique
 - 2-3-3 - Remarques concernant le dosage du bore libre et du carbone libre
 - 2-3-4 - Echantillons constitués uniquement de carbure de bore
 - observation métallographique
 - étude radiocristallographique liée à l'analyse chimique de nos échantillons
 - mesure de la densité des composés obtenus
 - 2-3-5 - Diagramme de phases proposé
 - 2-3-6 - autres études récentes
 - diagramme de phases proposé par EKBOM et AMUNDIN
 - diagramme de phases proposé par BEAUVY
 - cas des poudres obtenues par magnésiothermie
 - cas des poudres obtenues par fusion dans un four à arc

CHAPITRE III - ETUDE DE LA CINETIQUE DE COMPRESSION A CHAUD

- 1 - GENERALITES
- 2 - LES ETAPES MORPHOLOGIQUES DE LA COMPRESSION A CHAUD
- 3 - FORMULATIONS THEORIQUES DU DERNIER STADE DU FRITTAGE SOUS CHARGE

3-1 - Formulations basées sur un mécanisme d'écoulement visqueux ou plastique

3-1-1 - Formulation de MURRAY, RODGERS et WILLIAMS

3-1-2 - Formulation de KOVAL'CHENKO et SAMSONOV

3-1-3 - Formulation de SKOROKHOD

3-2 - Formulations basées sur un mécanisme d'écoulement visqueux lié à un mécanisme de diffusion en volume (microfluage)

3-2-1 - Formulation de KOVAL'CHENKO et SAMSONOV

3-2-2 - Formulation de SCHOLTZ et LERSMACHER

4 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DU FRITTAGE SOUS CHARGE

4-1 - Aspect phénoménologique observé

4-1-1 - Préparation d'échantillons à partir de mélanges de poudres de bore et de carbure de bore " B_4C " (20 at.%)

4-1-2 - Optimisation de la poudre à fritter : utilisation de poudres préallliées

4-2 - Cinétique de la compression à chaud

4-2-1 - Méthode de calcul utilisée

4-2-2 - Elimination de la porosité au cours du frittage sous charge

4-2-3 - Formulation théorique du frittage sous charge

CHAPITRE IV - ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DU CARBURE DE BORE

1 - PROPRIETES MECANIQUES

1-1 - Microdureté du carbure de bore " B_4C "

1-1-1 - Influence du mode de polissage

1-1-2 - Influence de la charge

1-2 - Microdureté du carbure de bore à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase

1-3 - Mécanisme de rupture du carbure de bore

2 - PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMIQUES DU CARBURE DE BORE

2-1 - Mesure de la conductivité électrique

2-2 - Mesure du pouvoir thermoélectrique

2-3 - Mesure de la conductivité thermique

2-3-1 - Mesure de la diffusivité thermique

2-3-2 - Mesure de la chaleur spécifique

2-3-3 - Conductivité thermique

2-4 - Facteur de qualité, coefficient de mérite

3 - PROPRIETES OPTIQUES : ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE

3-1 - Echantillons constitués de bore et de carbone naturels

3-1-1 - Etude de poudres commerciales

3-1-2 - Etude d'échantillons comprimés à chaud

Echantillons broyés

Echantillons massifs

3-2 - Echantillons enrichis en isotopes stables (^{10}B , ^{11}B , ^{13}C)

3-3 - Echantillons dopés contenant de l'aluminium ou du silicium

CHAPITRE V - MODELE DE LA SOLUTION SOLIDE : $\text{B}_{10,5}\text{C}-\text{B}_4\text{C}$ EN RELATION AVEC LES ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES ET SPECTROSCOPIQUES D'INFRA-ROUGE ET DE RMN.

1 - STRUCTURE CRISTALLINE DU BORE RHOMBOEDRIQUE α

2 - STRUCTURE CRISTALLINE DU CARBURE DE BORE

2-1 - Composés particuliers : B_{12}C_3 (B_4C 20 at.C%) et B_{13}C_2 (13,3 at.C%)

2-2 - Composés de différentes compositions

2-2-1 - Nombre d'atomes par maille

2-2-2 - Sites cristallographiques observés dans les études antérieures

2-2-3 - Calcul des distances inter atomiques

2-2-4 - Modèle de la solution solide

CONCLUSION

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXE I : Le carbure de bore : le point des connaissances physico-chimiques.

ANNEXE II: Paramètres de la maille cristalline.

ANNEXE III: Précision sur le calcul de la densité et de la porosité en cours de densification.

ANNEXE IV : Croissance en flux du borure de silicium " B_3Si "

INTRODUCTION

Les borures et en particulier le carbure de bore figurent parmi les composés les plus anciennement connus de la chimie minérale. Historiquement le carbure de bore a été découvert pendant la deuxième moitié du 19^e siècle, suite à des travaux de recherche sur les borures métalliques fondus dans des fours à arc [1-3]. Ces travaux ont permis à JOLY [2] et MOISSAN [3] de préparer et d'identifier les composés B_3C (2) et B_6C (4). C'est en 1934 que RIDGWAY [4,5] a présenté la synthèse des performances du carbure de bore et mis en évidence le rôle particulier du composé " B_4C " (20 at. %). Les recherches concernant ce matériau se sont considérablement amplifiées depuis 1950, de nombreux composés tels que : $B_{25}C$, $B_{12}C$, $B_{9,3}C$, $B_{8,8}C$, B_8C , B_7C , $B_{13}C_2$, $B_{5,66}C$, B_5C , $B_{4,45}C$, $B_{13}C_3$, B_4C ($B_{12}C_3$), $BmCn$, ont été observés et étudiés. Les nombreux travaux de synthèse [6-14] sont consacrés presque uniquement à l'exposé des connaissances relatives au composé " B_4C " (ou $B_{12}C_3$), contenant 20 atomes de carbone pour cent, qui est le seul alliage à être préparé industriellement.

Le carbure de bore, du fait de ses propriétés remarquables (voir annexe I) connaît de nombreuses applications industrielles, notamment dans des industries de pointe [15-19].

Le carbure de bore " B_4C " est utilisé depuis le début de sa fabrication industrielle comme abrasif concurrentiel du diamant. Il coûte environ 3000 fois moins cher que le diamant pour des propriétés abrasives très voisines [20,21]. Cette différence est toutefois moindre pour le diamant synthétique [19].

Sa très grande résistance à l'usure en fait un matériau particulièrement bien adapté pour les buses de sablage et les guide-fils dans les filatures. Nous citerons aussi les applications, liées aux propriétés mécaniques, dans les domaines :

- de l'aéronautique : radômes de protection de fusées, matériaux composites (fibres) ;
- et du blindage : pièces de protection aux impacts balistiques (gilets pare-balles, protection de sièges d'hélicoptères ou d'avions).

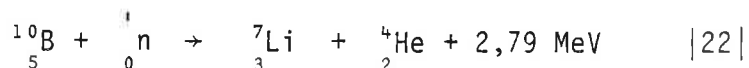
Une part importante de la production de carbure de bore est utilisée sous diverses formes dans les réacteurs nucléaires ou leurs équipements annexes : barres de contrôle, poisons consommables, plaques de protection biologiques ... Cet emploi comme matériau neutrophage (absorbeur de neutrons) est lié essentiellement au bore 10 du fait :

- de la forte section de capture des neutrons de cet isotope : (4000 barns contre 0,05 barn pour le bore 11 pour des neutrons de 0,025 eV [13]) ;

- de sa grande concentration en bore (80 atomes %) et de sa faible densité absolue ($2,52 \text{ g.cm}^{-3}$) ce qui représente : $0,087 \cdot 10^{23}$ atomes de bore pour un gramme, soit $0,219 \cdot 10^{23}$ atomes de bore par cm^3 ;

- de son excellente inertie chimique [14] ;

- de sa faible radioactivité résiduelle, après irradiation par les neutrons, le bore n'a pas de descendants radioactifs :



Ce dernier avantage permet de concéder sur le prix de mise en oeuvre du matériau et le recyclage de la partie non consommée après irradiation [13]. Ce fait est important car le carbure de bore destiné aux applications nucléaires est souvent constitué de bore enrichi à 90 % en bore 10. A titre de comparaison 1 g de carbure de bore enrichi à 90 % en bore 10 coûte près de 50 F contre 0,4 F pour le carbure de bore constitué de bore naturel [19].

Le carbure de bore peut être aussi utilisé industriellement comme source de bore dans la synthèse du bore, du nitrure de bore, des halogénures de bore ainsi que pour la boruration des aciers [19 bis]. Il peut être mis en oeuvre comme carburant solide dans les fusées du fait de son pouvoir de combustion élevé.

En 1976, date à laquelle débuta ce travail et presque un siècle après les travaux de MOISSAN, le carbure de bore reste encore un composé mal connu, malgré le nombre considérable d'études et d'applications dont il a fait l'objet. Les travaux concernant le diagramme de phases, la structure cristalline et les propriétés physicochimiques des composés à base de bore et de carbone sont complexes, voire contradictoires.

Après une présentation dans le chapitre I des méthodes expérimentales mises en oeuvre pour la synthèse et la caractérisation de nos échantillons, il nous a paru souhaitable de consacrer dans le chapitre II une place importante à l'étude du domaine d'homogénéité de la phase carbure de bore dans le système bore carbone.

Le chapitre III concerne l'étude de la cinétique de frittage de nos échantillons par compression à chaud.

Le chapitre IV rassemble les valeurs obtenues concernant l'étude des propriétés physiques : propriétés mécaniques, électriques et thermiques ainsi que les propriétés optiques du carbure de bore.

Le chapitre V est consacré à une discussion sur un modèle de solution solide pouvant prendre en compte l'ensemble du domaine d'homogénéité de la phase.

Ce travail peut ouvrir la voie à des applications nouvelles de ce matériau en particulier :

- pour la mise en oeuvre de composés riches en bore dans le nucléaire et permettre un nouveau compromis entre : la concentration volumique, l'enrichissement en bore ^{10}B et la durée de vie des barres de contrôle ;
- dans le domaine de la conversion thermoélectrique.

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I

METHODES EXPERIMENTALES

Pour apporter une contribution à la connaissance du carbure de bore, nous nous sommes efforcés de choisir des conditions expérimentales de synthèse du matériau, fiables et reproductibles, pour nous permettre de nous affranchir des problèmes de pollution de l'échantillon par son environnement lors de la constitution de nos alliages.

1 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les méthodes de mise en forme de nos échantillons et certaines méthodes de caractérisation des propriétés physicochimiques nécessitent la mise en oeuvre de poudres de bore, de carbone et de carbure de bore. Ces poudres proviennent du commerce ou sont préparées par nos soins au laboratoire.

1-1 - Caractérisation des poudres mises en oeuvre

1-1-1 - Méthodes de caractérisation de la texture des poudres

La caractérisation de la texture des poudres est effectuée de trois façons différentes :

- Microscopie à balayage

L'observation au microscope à balayage permet de visualiser l'état de la poudre et de déterminer si la poudre est composée de particules discrètes ou d'agglomérats. Les poudres ont été métallisées sous vide avec de l'or. Les grossissements utilisés sont de 150, 3200 et 8000 fois.

- Analyse granulométrique par compteur coulter

Nous avons utilisé un compteur coulter COULTRONICS, modèle Z4. L'échantillon à analyser est dispersé dans un électrolyte (solution de NaCl dite Isoton) contenant un peu d'agent mouillant (Teepol). Le tube choisi pour l'analyse de nos poudres ($< 10 \mu\text{m}$) a un orifice de $30 \mu\text{m}$. Le volume du manomètre utilisé est de 0,05 ml. L'étalonnage a été effectué avec une poudre de pollen de diamètre $2,01 \mu\text{m}$. Le diamètre équivalent des poudres analysées est pris égal au maximum de la courbe de comptage différentielle.

Pour éviter de boucher l'orifice (30 μm) les poudres sont tamisées à 20 μm pour éliminer les gros agglomérats. En pratique la limite inférieure de mesure de cet appareil est de 1 μm pour un orifice de 30 μm .

- Mesure de la surface spécifique (B.E.T.)

Les courbes d'adsorption sont tracées à l'aide des mesures effectuées sur un appareil du type MICROMETRICS type 2100D. La surface spécifique est mesurée selon la méthode B.E.T.

L'appareil comporte trois étages : un pour le vide, un pour le gaz adsorbé (azote), un autre pour l'hélium gaz non adsorbant qui sert à mesurer les volumes morts. Après un dégazage de la poudre on introduit un volume V_1 de gaz adsorbable (N_2) sous la pression P_1 lue au manomètre. Après adsorption, il existe un volume V_1 sous la pression P_1 tel que :

$$V_1 P_1 = (V_1 + V) P_1'$$

avec V volume de gaz adsorbé sous la pression P_1' .

On peut ainsi tracer les courbes V (volume adsorbé) = $f\left(\frac{P_1'}{P_f}\right)$

où P_f est la pression de vapeur saturante du gaz adsorbable.

La surface spécifique S ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) mesurée par adsorption d'azote est alors obtenue par la relation :

$$S = 4,37 V_M.$$

Le volume de gaz nécessaire pour recouvrir l'adsorbant d'une couche monomoléculaire V_M est calculé à partir de l'équation B.E.T. :

$$\frac{P_1'}{V(P_f - P_1)} = \frac{1}{V_M c} + \frac{c - 1}{V_M c} \frac{P_1'}{P_f} \quad (c = \text{constante})$$

1-1-2 - Caractéristiques générales des poudres utilisées

Le Tableau 1 rassemble les données concernant les principales poudres utilisées, leur provenance, leur méthode de fabrication et leur caractérisation chimique (analyse, voir : chapitre I, paragraphe 2-1-1) et granulométrique (taille de grains, surface spécifique).

Nous avons décrit par ailleurs les principales méthodes industrielles de fabrication du carbure de bore en poudre [14]. Quelque soit le procédé de fabrication, nos poudres contiennent quelques pour cent d'impuretés. Mis à part

Poudre	Formes Allotropiques	Provenance	Méthode de fabrication	Composition (% poids)	Impuretés (% poids)	Granulométrie (µm)	Surface spécifique (m ² /g)
Bore	Amorphe	CERAC (figure 2a)	Magnésiothermie (2B ₂ O ₃ + 6 Mg → 4B + 6MgO)	97,3 % B	1,8 % O, 0,3 % C traces de Ca, K, P Mn	1-2	6,16
	Rhomboédrique β	BORAX (France)	—	96,7 % B	1,8%Fe, 0,7%C 23 0,28%Si, 0,2%O 286 ppmH, 117ppmN	≈ 40	—
	Rhomboédrique α	préparé par nos soins	Dissociation de BBr ₃ par H ₂ 24,25 (2BBr ₃ +3H ₂ → 2B+6HBr)	> 98 % B	Br : 0,1 - 0,7% 26 traces de Ca, K, P	< 1 et 3	20,5
Carbone	Amorphe	PROLABO RP	Pyrolyse de carbone végétal	99,6 % C	—	—	—
	Graphite	GRAPHÛIL (N° 545) (figure 2b)	—	> 99,5 % C	teneurs en matières volatiles < 0,1 %	2,5 - 5	6,7
Carbure de Bore	Rhomboédrique	UGINE CARBONE KOCH LIGHT E.S.K. *	Fusion 27 (2B ₂ O ₃ + 7C → B ₄ C + 6CO)	77,7%B 20,2%C 80,4%B 20,3%C	0-1 % C libre <0,05 % Fe, <0,01 % Ca*	75 40	—
		QUARTZ et SILICE (figure 2c)	Magnésiothermie 28 (2B ₂ O ₃ +6Mg+C → B ₄ C+6MgO)	69,7 % B 22,3 % C	2 % C libre 1,5 % O - 0,5 % N traces de Mg, Si, Ca, K, P	1,4	21,24
		BORAX (Angleterre)	Chalumeau à plasma 29 (4BCl ₃ +CH ₄ +H ₂ → B ₄ C(+12HCl))	93,8-78,4%B 6,2-21,6%C	0,8 % - 1,6 % O	200 à 300 Å (mesure aux rayons X 29)	

* ESK : Electroschmelzwerk Kempten RFA

TABLEAU 1 - Poudres de bore, de carbone et de carbure de bore utilisées.

le cas particulier du bore rhomboédrique α , ces impuretés sont constituées en grande partie par des éléments légers : C, N, O et des métaux provenant du broyage : Fe, Mn, Si et du lavage : Ca, K.

Les figures 1 et 2 présentent respectivement les courbes de comptage différentielles obtenues au compteur coulter et les observations au microscope électronique à balayage des poudres destinées à la mise en forme par frittage sous charge. Les poudres de bore CERAC et de carbure de bore QUARTZ et SILICE sont composées essentiellement de petits agglomérats dont la taille est souvent inférieure au micron. La mesure de surface spécifique est donc plus représentative de l'état granulométrique de nos poudres car la méthode utilisant le compteur coulter ne prend pas en compte les particules inférieures au micron.

Nous avons mis en oeuvre du bore sous trois formes : amorphe, rhomboédrique β et rhomboédrique α [24, 25, 30, 31]. Le choix de la poudre utilisée a été effectué en fonction du procédé de mise en forme selon la pureté et la granulométrie.

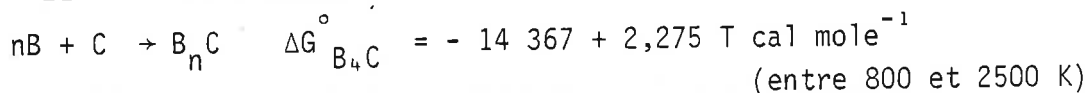
D'autres poudres sont mises en oeuvre pour des applications particulières il s'agit de poudres préparées par broyage d'un échantillon massif, et de poudres enrichies en isotopes stables du bore ou du carbone :

- ^{10}B de provenance QUARTZ et SILICE (92,5 % ^{10}B) (bore rhomboédrique β).
- ^{10}B de provenance O.R.N.L. (bore rhomboédrique β).
- ^{11}B de provenance O.R.N.L. (bore rhomboédrique β).
- ^{13}C de provenance CEA (90 % ^{13}C) (carbone amorphe).
- $^{10}\text{B}_4\text{C}$ de provenance QUARTZ et SILICE (90 % ^{10}B).

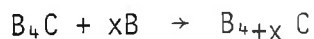
1-2 - Préparation des échantillons

Nos composés sont préparés à l'aide de techniques de la métallurgie des poudres, selon deux processus réactionnels :

- la synthèse directe (cas de la fusion et du frittage)



- la diffusion (cas du frittage)



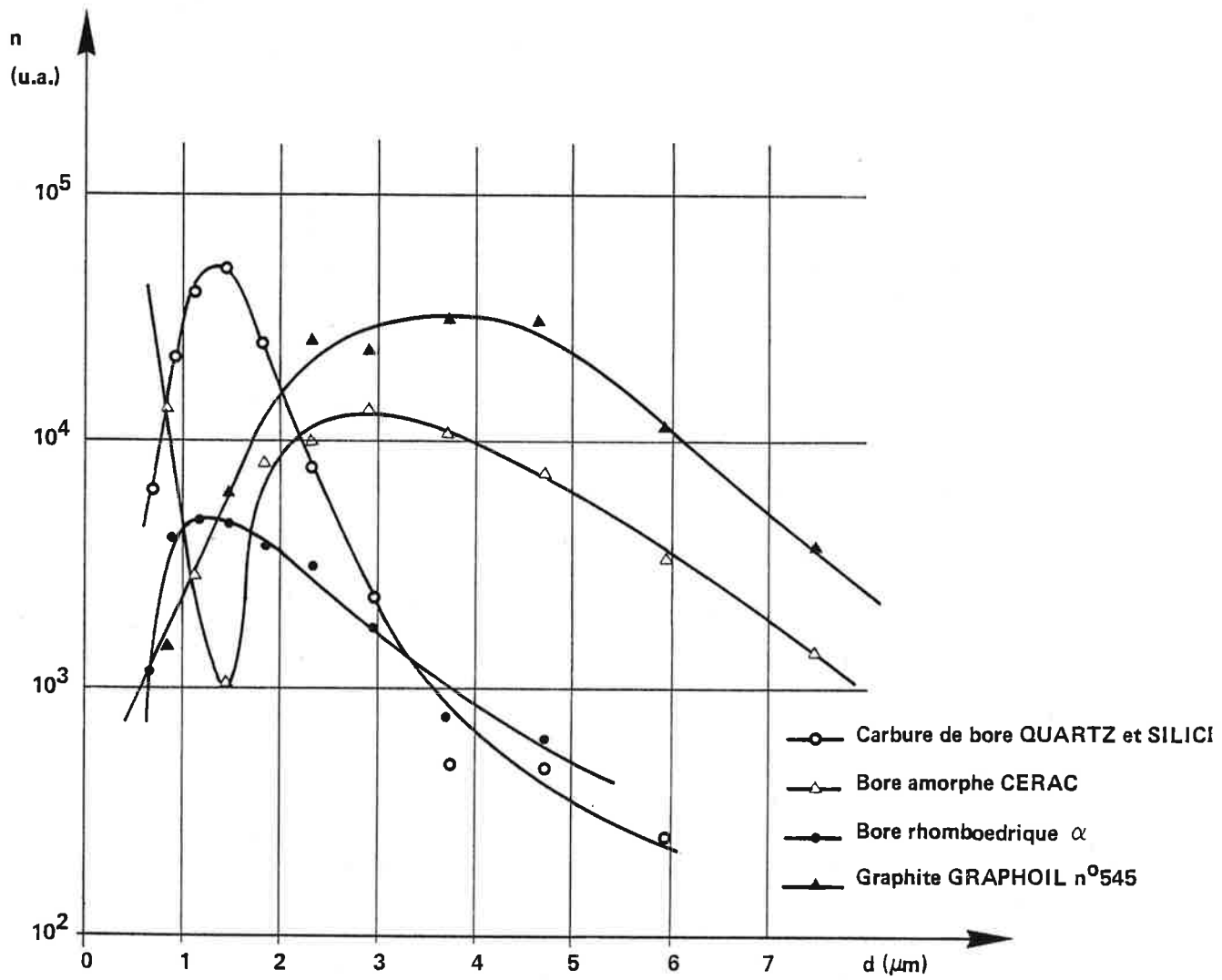
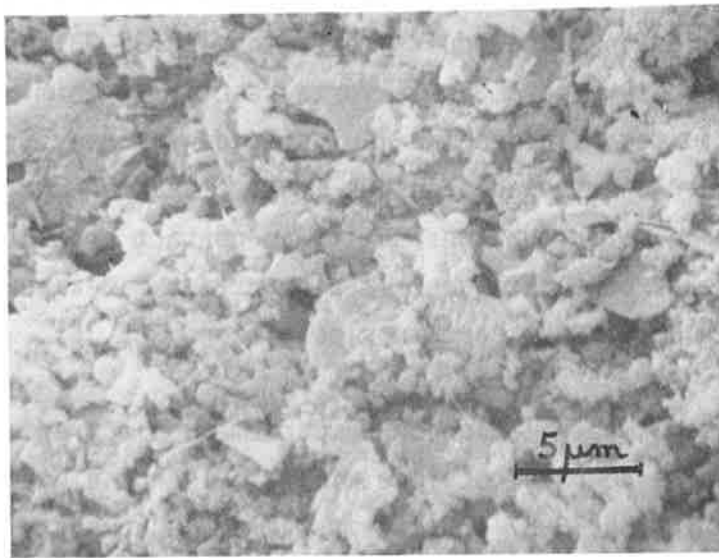
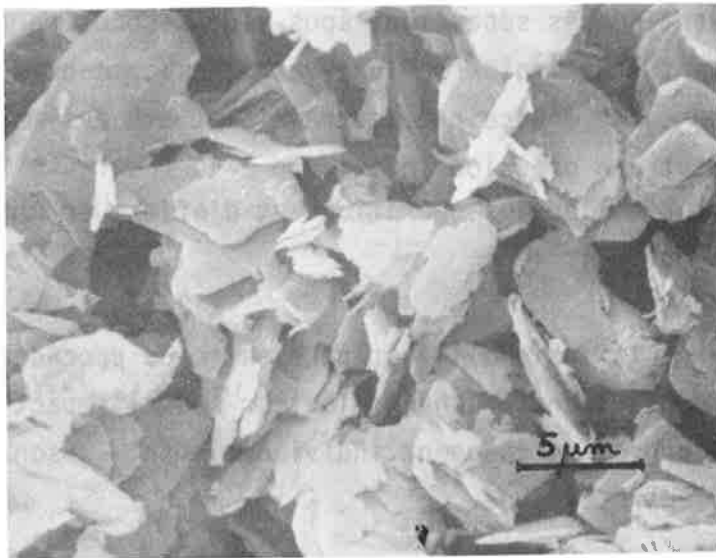


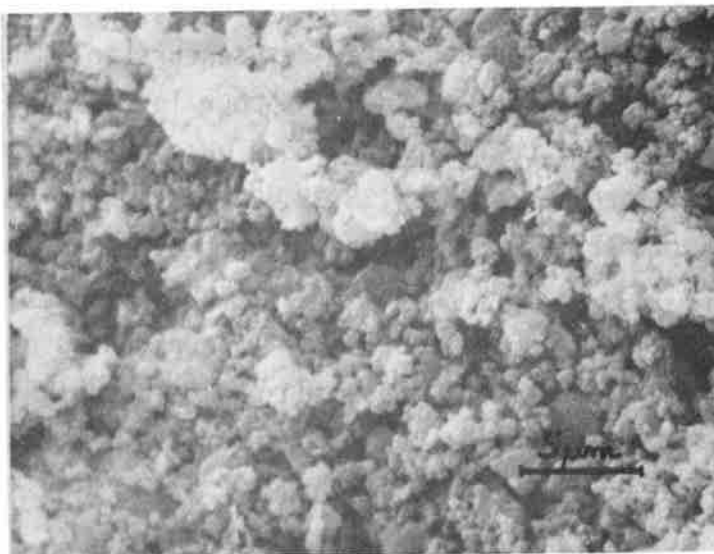
Figure 1 — Analyse de la granulométrie des poudres utilisées, au compteur Coulter (courbes cumulatives).



a) poudre de bore
(CERAC)



b) poudre de graphite
(GRAPHOIL n° 545)



c) poudre de carbure de bore
(QUARTZ et SILICE)

Figure 2 — Poudres utilisées pour le frittage sous charge (×3000)

1-2-1 - Fusion au canon à électrons

Le bombardement électronique, moyen de chauffage souple et puissant couramment utilisé pour la fusion des produits réfractaires [32,33] apporte une solution satisfaisante au problème posé par la forte réactivité chimique du bore et des borures fondus. Cette technique, comme la fusion de zone verticale, présente sur la fusion dans un creuset placé dans un four, l'avantage de supprimer les problèmes de pollution de matériaux consécutifs au contact creuset échantillon [34]. Le bore et le carbure de bore attaquent la plupart des matériaux réfractaires, exceptés ceux en nitrure de bore, sous certaines conditions [35,36].

Nous avons utilisé l'installation de bombardement électronique de l'Université de Lyon I (Laboratoire de physicochimie minérale I) qui a été mise au point lors de travaux antérieurs [23,35,36,37]. Cette installation comporte un canon ALCATEL CF2 de 10 kW dont le faisceau d'électrons bombarde un échantillon placé dans un creuset en cuivre refroidi par une circulation d'eau (figure 3). Le canon et l'enceinte de travail sont pompés séparément sous vide secondaire (pompe à diffusion d'huile) et peuvent être isolés par une vanne télécommandée. L'adaptation d'un baffle à azote liquide entre l'enceinte de travail et son ensemble de pompage permet d'atteindre rapidement une pression inférieure à 10^{-5} torr. Le four est muni d'un hublot qui permet de surveiller les opérations et d'effectuer une mesure de température par pyrométrie optique.

Avant de procéder à la fusion, il est nécessaire de procéder à une compression à chaud de la poudre constituant l'échantillon car sous l'impact des électrons, les poudres de bore et de carbone se chargent individuellement et sont projetées hors du creuset par répulsion électrostatique.

Les hautes températures et le vide secondaire mis en oeuvre entraînent à la fusion une élimination importante des impuretés contenues dans les matériaux de départ. A titre d'exemple la diminution constatée des teneurs en impuretés après 20 minutes de fusion dans le cas du bore est de 47 % pour le carbone, 99 % pour le silicium, 57 % pour le fer [35,36]. La fusion provoque aussi une évaporation importante sous forme dissociée du carbure de bore [38,39,40,41,42], qui empêche une mesure significative de la température de fusion par pyrométrie optique.

Une étude par spectrométrie de masse de la vapeur montre qu'elle est formée de bore gazeux [38,39,40]. Le dépôt constitué par la condensation de ce distillat contient du bore et du carbone ; les dépôts obtenus en début de fusion

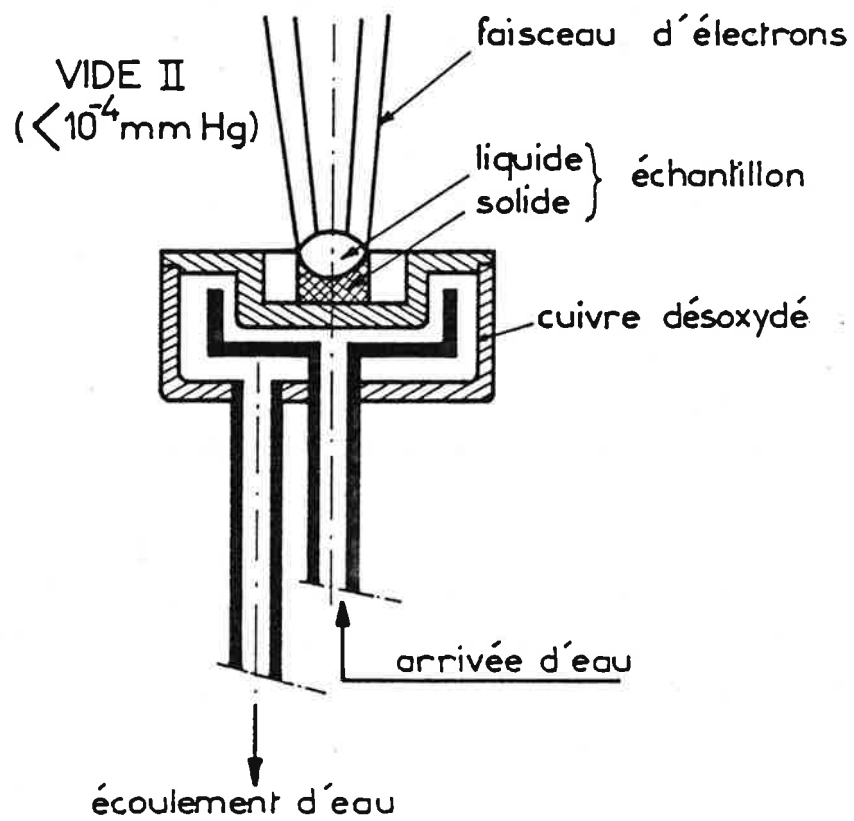


Figure 3 — Creuset en cuivre refroidi (fusion au canon à électrons)

du carbure de bore sont plus riches en carbone, que les dépôts de fin de fusion (analyse à la microsonde [42]). Nous avons constaté que les dépôts recueillis sur des supports froids (silice, bromure de potassium) sont amorphes (diffraction de rayons X.) et qu'ils ne sont pas constitués par du carbure de bore organisé (absence du spectre d'absorption infra-rouge caractéristique de " B_4C " [43]).

Après la fusion les échantillons ont subi une trempe jusqu'à la température ambiante par refroidissement brutal dans le creuset en cuivre, du canon à électrons, refroidi par circulation d'eau.

1-2-2 - Croissance de cristaux à partir de solvant (croissance en flux)

Cette méthode consiste à dissoudre dans un solvant approprié le matériau considéré et, par sursaturation de la solution obtenue provoquer la nucléation et la précipitation lente du solide sous forme monocristalline [44].

Cette méthode a été utilisée dans ce travail pour préparer un composé isomorphe du carbure de bore : le borure de silicium B_3Si . Le cuivre est utilisé comme solvant.

Nous avons mis en oeuvre un générateur à induction TOCCO STEEL (25 kW, 500kHz) équipé d'un four à concentration (figure 4) qui nous a été prêté par le service du Professeur BONNIER à l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrometallurgie de Grenoble [45].

Les échantillons préparés ont été fondus dans des creusets en alumine (DEGUSSA AL23). Ces creusets sont disposés dans du graphite qui sert de suscepteur. Un programmeur de puissance permet d'obtenir après fusion des vitesses de descente en température de l'ordre de 1 à $0,5^{\circ}C\ h^{-1}$. Un passage tournant permet l'homogénéisation du mélange en effectuant des rotations du creuset à une vitesse de 100 tours par minute. Le sens de rotation est inversé toutes les 30 secondes.

1-2-3 - Compression à chaud

La compression à chaud, ou frittage sous charge, est un moyen d'obtenir des corps compacts à densité élevée (90 à 100 % de la densité théorique) à des températures plus basses et dans des temps plus courts que le frittage traditionnel [46]. Pour le carbure de bore c'est pratiquement l'unique moyen d'atteindre la densification maximale en partant de poudres pures, sans recourir à l'addition d'éléments activants [14].

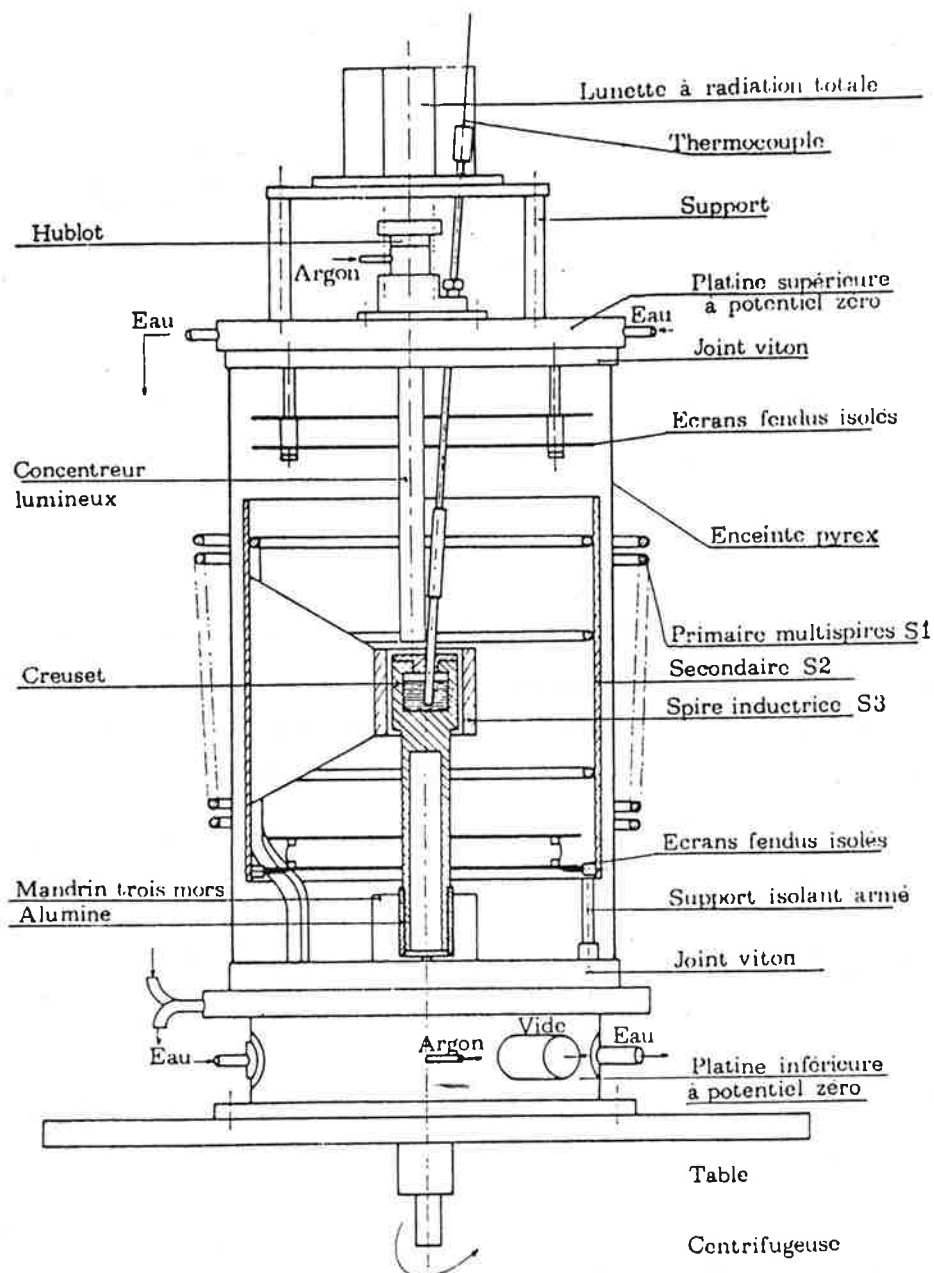


Figure 4 — Dispositif expérimental utilisé pour l'étude de la croissance en flux (d'après [45]).

Cette méthode est utilisée industriellement pour préparer directement des objets de formes diverses (buses de sablage, barres de contrôle en $^{10}\text{B}_4\text{C}$ pour le nucléaire ...), ce qui représente un avantage important du fait de la difficulté d'usinage de ce produit (rectification au diamant).

- La presse à chaud

Nous avons utilisé une presse DEGUSSA de 30 kVA (figure 5) [47] munie d'un système de vérins pneumatiques permettant d'atteindre une poussée de 2 tonnes-force. Le réglage de la pression d'admission sur le vérin se fait grâce à un détendeur que l'on règle manuellement.

Les pressions mises en oeuvre pour nos essais sont comprises entre 0 et 500 kgf cm^{-2} (0-50 MPa). La précision sur la mesure de la pression sur le manomètre est de l'ordre de : $\pm 10 \text{ kgf cm}^{-2}$ ($\approx 1 \text{ MPa}$) pour une pression appliquée de 500 kgf cm^{-2} ($\approx 50 \text{ MPa}$).

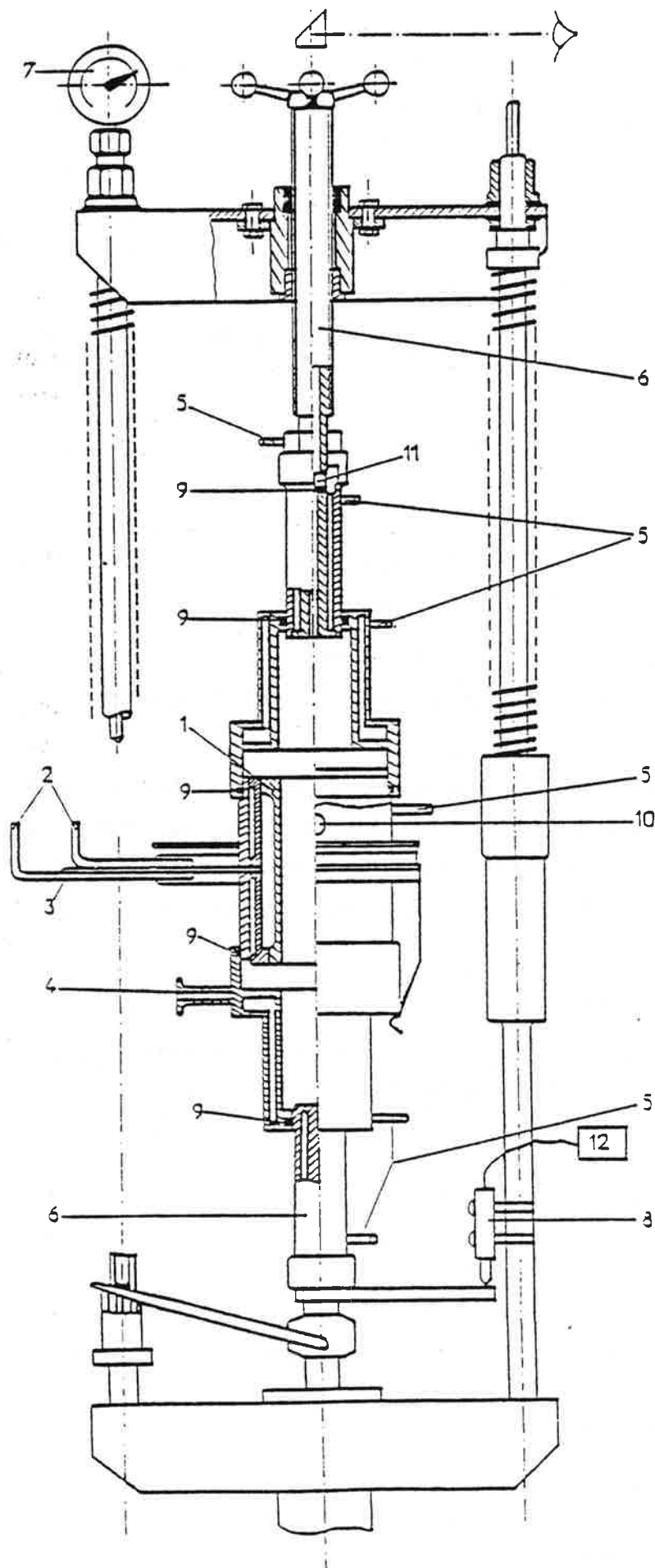
Le chauffage est effectué par un "résistor" en graphite (chauffage par effet Joule). La puissance du four est réglée par un rhéostat qui fixe le voltage d'attaque de la résistance en graphite. Les températures maximales que nous avons atteintes avec ce dispositif sont de l'ordre de 2500°C .

- Le moule et les poinçons

Le champ d'application de la compression à chaud est limité par les propriétés mécaniques et chimiques de la matrice, qui doit non seulement résister à l'action conjuguée de la température et de la pression, mais également aux interactions chimiques possibles avec l'échantillon. Le tableau 2 reproduit les limites combinées d'utilisation de différents matériaux [48].

Nature de la matrice	Température max ($^\circ\text{C}$)	Pression max (bar)	Remarques
Graphite	2500	600	en atmosphère inerte
Al_2O_3	1200	2100	Difficile à usiner
BeO	1000	1050	Résistance aux chocs thermiques limitée
SiC	1500	2800	Difficile à usiner
TaC	1700	560	} Chers et réactifs vis-à-vis de certains matériaux
W	1500	250	
WC-TiC	1400	700	

TABLEAU 2 : Caractéristiques limites combinées de différents matériaux.



- 1-Résistor graphite
- 2-Amenées de courant
- 3-Isolation électrique
- 4-Sortie de vide
- 5-Circuit d'eau de refroidissement
- 6-Vérin hydraulique
- 7-Comparateur, déplacement
- 8-Capteur de déplacement
- 9-Joints de vide
- 10-Visée pyrométrique
- 11-Hublot axial de visée
- 12-Enregistrement du déplacement

Figure 5 — Presse à chaud DEGUSSA type VSP gr 7/10 (30 kVA)

Les conditions nécessaires au frittage sous charge du carbure de bore : températures de l'ordre de 1700 à 2200°C, pressions de l'ordre de 100 à 500 kgf.cm⁻² (\approx 10 à 50 MPa) imposent l'utilisation de moules (ou de matrices) et de poinçons en graphite ce qui pose le problème de la contamination de l'échantillon par le graphite. Une partie de ce travail est consacrée à l'étude de ce phénomène.

Nous avons utilisé, pour la confection du moule et des pistons, un graphite (LE CARBONE LORRAINE 5890) dont la limite d'utilisation en compression est de l'ordre de 1500 kgf.cm⁻² (\approx 150 MPa).

Nous avons représenté sur la figure 6, le positionnement du moule et des poinçons dans le résistor en graphite, les visées pyrométriques ainsi que le gradient thermique mesuré à l'intérieur du moule pour un essai effectué à 1750°C. Pour nos essais nous avons disposé :

- une isolation thermique sur les faces inférieure et supérieure de la matrice, composée de quatre couches de feutre de carbone (LE CARBONE LORRAINE type RVC 2000) soit 4 mm d'isolation.

- un disque d'alumine entre les pistons en graphite et les vérins pour permettre une meilleure isolation électrique et thermique de la matrice. Ces disques (40 mm de diamètre, 5 mm d'épaisseur) de provenance DEGUSSA comportent en leur centre un trou de 5 mm de diamètre pour permettre la visée pyrométrique.

- Atmosphère du traitement

L'atmosphère de l'enceinte contenant la matrice flottante peut être un vide primaire (environ 10⁻² torr) ou une atmosphère protectrice (argon). L'utilisation d'azote est à proscrire pour le frittage sous charge des borures (formation de nitrure de bore).

- Les programmes de pression et de température

La programmation de la température : vitesse de montée et de descente en température, la température nominale de l'essai (température du palier de traitement), l'instant où la mise en pression est effectuée jouent un rôle important sur la densité finale et la microstructure du produit final [46].

Le programme de température et de pression que nous avons utilisé dans ce travail est représenté sur la figure 7. Il peut être divisé en plusieurs étapes.

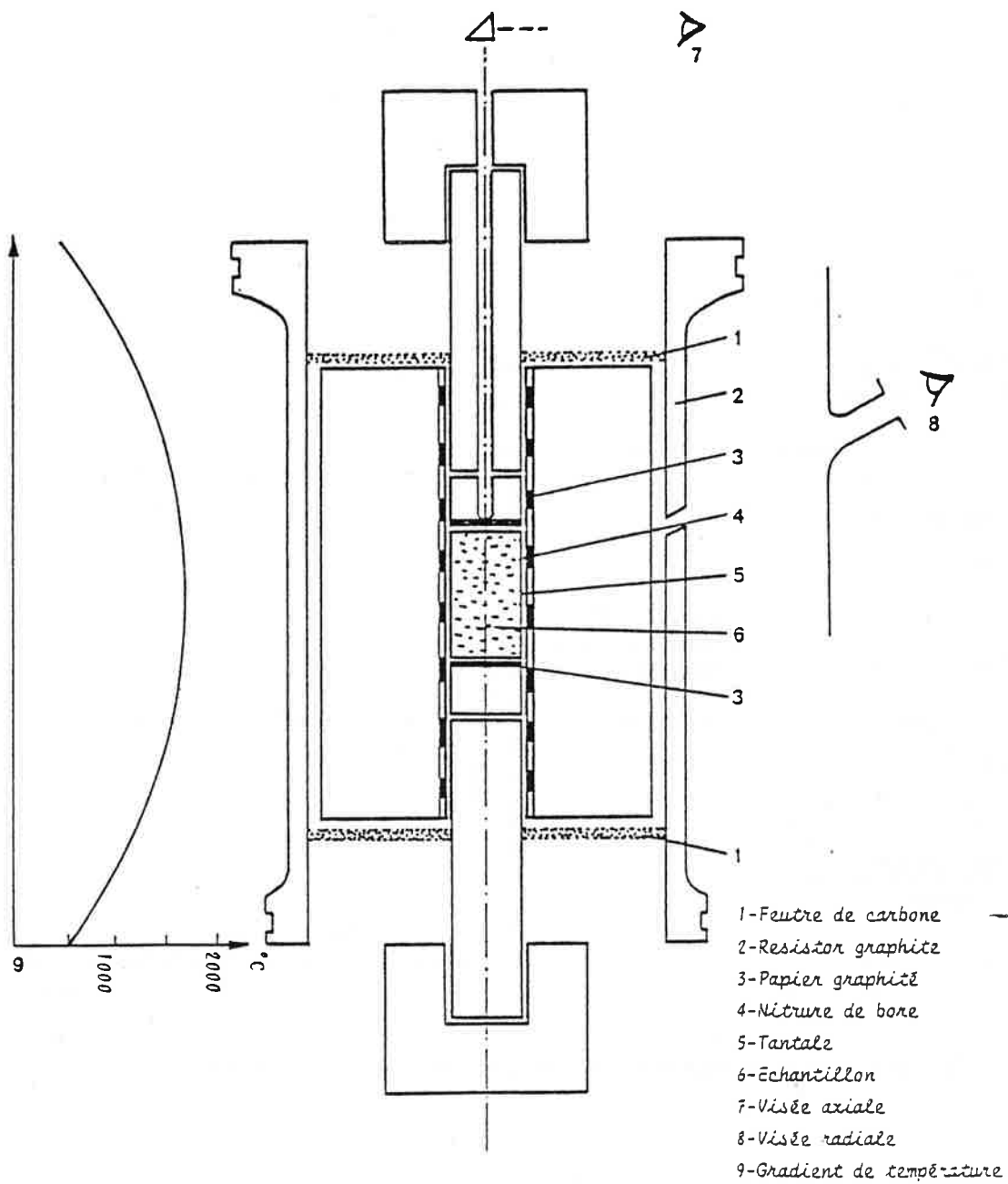


Figure 6 : — Compression à chaud : matrice et visées pyrométriques (x0,75).

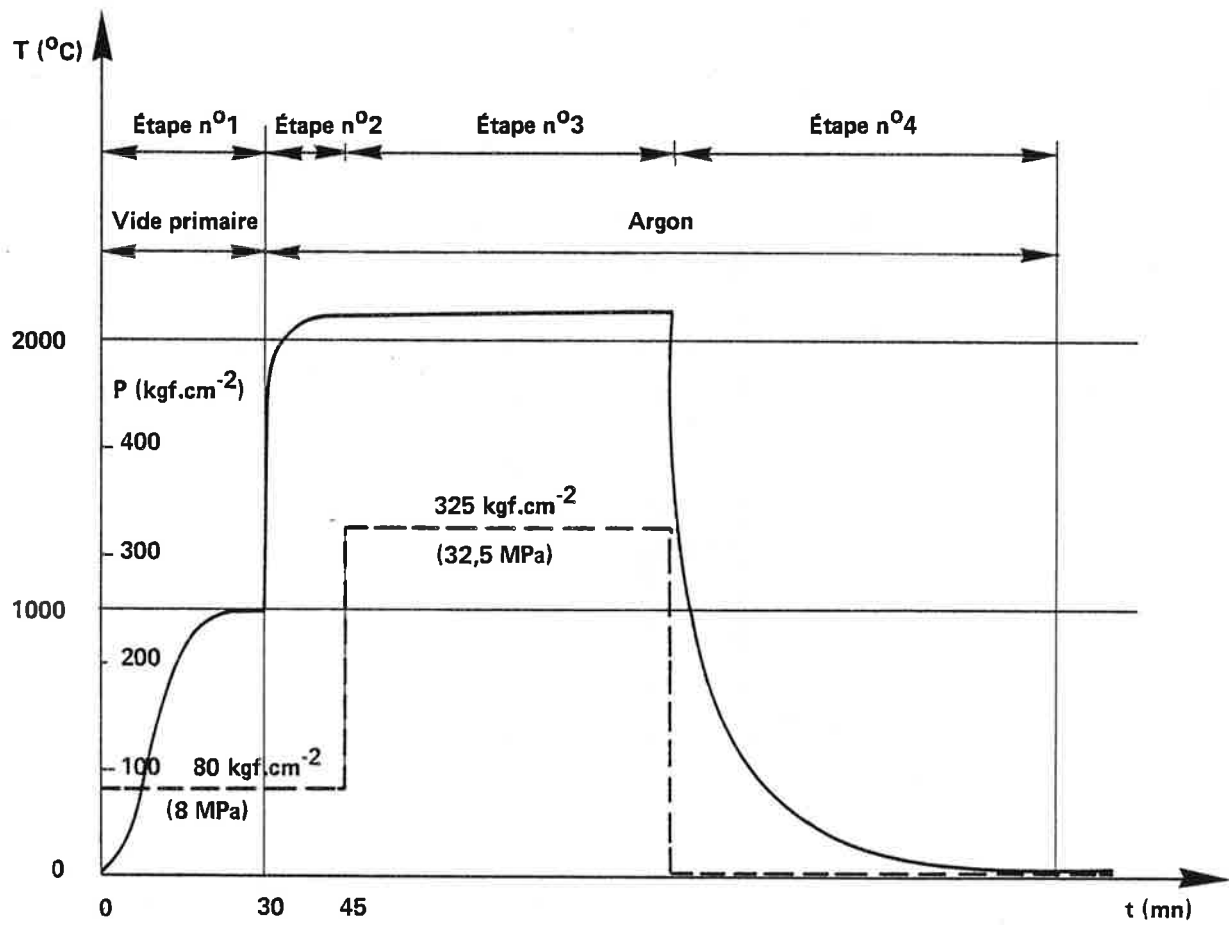


Figure 7 — Cycle de températures et de pressions utilisé au cours de nos essais.

- 1^{ère} étape : montée en température jusqu'à 1100°C sous vide primaire en utilisant une pression de 80 kgf cm^{-2} ($\approx 8 \text{ MPa}$).
- 2^{ième} étape : obtention de la température nominale de l'essai sous une pression de 80 kgf cm^{-2} ($\approx 8 \text{ MPa}$) après mise en route du balayage d'argon.
- 3^{ième} étape : mise en pression nominale (soit pour des essais : 325 kgf cm^{-2} ($\approx 32,5 \text{ MPa}$)).
- 4^{ième} étape : arrêt du chauffage et de la mise en pression. Ce cycle est celui qui est généralement adopté dans le cas de l'étude de la cinétique du frittage sous charge [46].

- Mesure de la température

Nous disposons pour la mesure de la température de deux pyromètres optiques : un pyromètre à disparition de filament (THE PYROMETER INSTRUMENT CO. INC. type PYRO) et un pyromètre à rayonnement infra-rouge (IRCON type 22B30 équipé de deux modules : MODLINE II 9/16 et 15/30) permettant d'effectuer des mesures de température dans l'intervalle 900-3000°C.

La température nominale de l'essai est prise égale à la température mesurée, à l'aide du dispositif de visée axiale, à l'intérieur du poinçon près de la surface du matériau fritté. Les conditions de mesure sont dans ce cas très proches de celles correspondant au "corps noir". Le rapport profondeur l sur le rayon r du trou pour la visée axiale est dans notre cas égal à 9, ce qui est supérieur à la valeur $l/r = 4,5$ calculée pour obtenir un facteur d'émission apparent de 0,99 pour une visée dans un trou pour du graphite ($\epsilon = 0,8$) [49].

Une visée pyrométrique de la surface externe : T_s d'une matrice à travers un trou percé dans le "résistor" en graphite peut être très différente de la visée effectuée à travers le poinçon T_a (figure 8). A titre d'exemple, pour une température nominale d'essai $T_a = 2100^\circ\text{C}$:

$T_s - T_a$ est de l'ordre de 20°C , si l'on place une isolation thermique sur le moule et entre les vérins et les pistons en graphite.

$T_s - T_a$ est de l'ordre de 100°C sans isolation thermique.

- Mesure du déplacement

La mesure de la course des pistons au cours du frittage est effectuée au moyen d'un comparateur (précision $\pm 1/100\text{e}$) et d'un capteur de déplacement

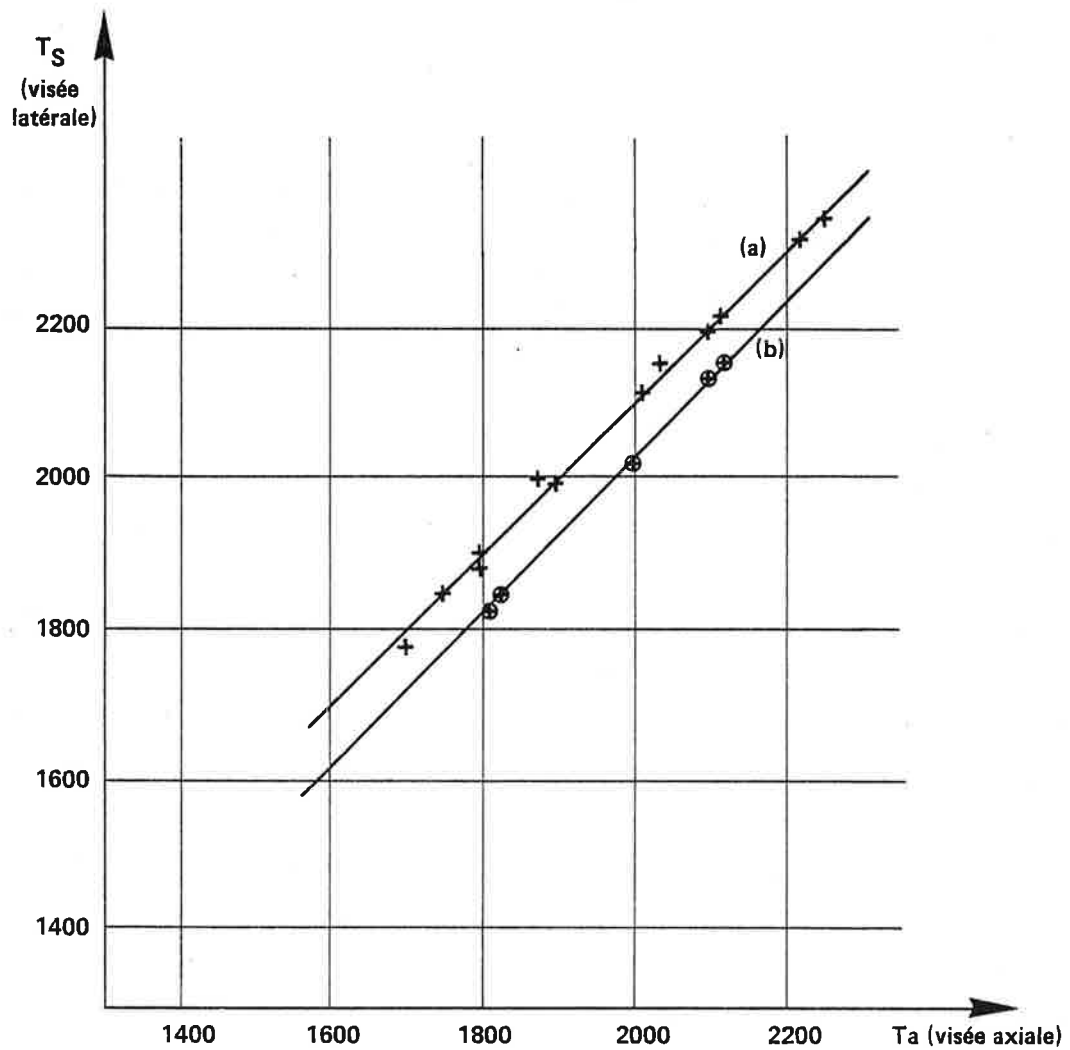


Figure 8 — Relation expérimentale observée entre les visées pyrométriques axiales et latérales :

a) sans isolation thermique sur la matrice

b) avec isolation thermique sur la matrice et entre les vérins et les pistons.

inductif (IFELEC type L50R) équipé d'un module d'alimentation (IFELEC type GDL). Nous utilisons au cours de nos essais une amplification de 100, ce qui se traduit sur nos enregistrements par une sensibilité de $\pm 5 \mu\text{m}$. L'incertitude introduite sur la mesure d'un échantillon de 2cm de haut par ce dispositif est de 0,025 %.

Au cours du palier de pression et de température (étape 3, figure 7) la distance parcourue par les pistons peut être assimilée en première approximation à la variation de longueur de l'échantillon si l'on retranche la valeur d'un blanc permettant de compenser le retrait lié au fluage et à la densification des pistons.

En effet :

- La dilatation de l'outillage en graphite ne doit pas intervenir sur la mesure du retrait de nos échantillons car notre étude cinétique se fait à pression et température constantes.

- La course des pistons est pratiquement sans influence sur le régime de transfert thermique établi. Nous avons pu vérifier que la température de l'échantillon reste constante au cours de l'essai.

- Différentes barrières de diffusion ont été mises en oeuvre pour supprimer ou fortement diminuer les problèmes d'interaction entre l'échantillon et le moule en graphite.

L'hypothèse qui est faite est de considérer que dans ce laps de temps, la masse de l'échantillon reste constante. Cette approximation est effectuée malgré une perte de poids constatée de l'ordre de 3 à 5 % au cours du frittage ce qui est en accord avec les observations effectuées par d'autres laboratoires [50]. Cette perte de poids est due à notre avis à la désorption des gaz adsorbés par la poudre et à l'évaporation des principales impuretés du fait des hautes températures mises en oeuvre.

2 - METHODES DE CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE

2-1 - Méthodes d'analyses

Nos échantillons peuvent contenir du bore et du carbone combinés mais aussi du bore et du carbone libres. L'analyse chimique de ces éléments et en particulier du bore est une opération délicate [51]. La détermination précise de teneurs en bore ou en carbone libres constitue un des problèmes important lié à

l'étude de la structure cristalline et à la stoechiométrie des composés respectivement riches en bore et en carbone. Pour résoudre ces problèmes nous avons mis en oeuvre différentes méthodes d'analyse de nos échantillons.

2-1-1 - Analyse chimique

Les techniques d'analyses utilisées nécessitent pour la plupart des produits en poudre. Nous avons été contraint dans de nombreux cas de broyer nos échantillons.

- Broyage

Le fort pouvoir abrasif du carbure de bore [14] rend cette opération très difficile. Comme dans le cas de l'analyse du bore [51], l'utilisation de broyeurs en agate, en carbure de tungstène (cf. chap. II, § 1-1-1) ou en alumine est exclue du fait de la pollution très importante des poudres obtenues. Pour éviter une pollution de ce type, nous avons utilisé un compromis en broyant nos échantillons destinés à l'analyse chimique dans une jarre en acier inoxydable. L'acier provenant de la jarre et des billes est éliminé par lavage à l'acide chlorhydrique.

Le broyeur utilisé est du type planétaire (FRITSCH, pulvérisette 5), les temps de broyage sont de l'ordre de 10 à 15 heures. Les poudres obtenues sont successivement lavées à l'acide chlorhydrique dilué (N/2) et à l'eau distillée. Elles sont ensuite rincées avec de l'alcool méthylique puis séchées sous vide. Nous avons utilisé une centrifugeuse pour les différentes opérations de lavage et de rinçage.

- Analyse du bore total

Le carbure de bore du fait de sa très forte inertie chimique [14] ne peut être mis en solution que par attaque dans un sel oxydant fondu. Nous utilisons dans ce but un mélange de carbonates de sodium et de potassium à parts égales (mélange eutectique) qui fond à 500°C [52]. Environ 0,1 g de carbure de bore en poudre, pesé précisément dans un creuset en platine, est mélangé à 4g environ de carbonate de sodium et de potassium. La mise en solution s'effectue en 3 à 4 heures à 1000°C. C'est la partie la plus délicate du dosage à cause des projections possibles. Après refroidissement, le contenu du creuset est dissous sous agitation dans de l'acide chlorhydrique dilué 1/2 puis placé en fiole jaugée (le dioxyde de carbone en solution ayant été éliminé par ébullition sous reflux).

Le bore se trouve présent dans la solution sous forme d'acide orthoborique H_3BO_3 . Celui-ci est alors dosé à l'état de complexemannitoborique, monoacide fort, par la soude titrée. Nos analyses correspondent à la moyenne de trois attaques différentes sur chaque lot de poudre. La précision du dosage est de l'ordre de 0,5 à 1 % [31,51

- Analyse du bore libre

Nous avons mis en oeuvre deux méthodes pour l'analyse du bore libre :

- Analyse par voie chimique

La teneur en bore libre est obtenue par différence des analyses du bore total d'une poudre de carbure de bore avant et après dissolution du bore libre. La dissolution du bore libre s'effectue par ébullition sous reflux dans une solution formée à partir de 20 cm³ d'eau oxygénée (110 volumes) et de 1 cm³ d'acide nitrique (65 %) [51,53].

- Analyse par diffraction de rayons X (Cu $K\alpha$: 1,5418 Å)

L'analyse du bore libre sous forme de bore rhomboédrique β dans le carbure de bore en poudre, est effectuée par diffraction des rayons X en utilisant une méthode d'ajouts.

Après chaque ajout de bore rhomboédrique β en poudre nous avons mesuré la surface des pics correspondant à l'intensité des raies de diffraction caractéristiques : $d_{104} = 5,06$ Å pour le bore rhomboédrique β [54], $d_{104} = 2,58$ Å et $d_{021} = 2,39$ Å pour le carbure de bore (Notation hexagonale [55]). La teneur en bore libre est égale à la valeur absolue de l'ordonnée à l'origine de la courbe donnant les ajouts en fonction du rapport de l'intensité des pics :

$I_{B(104)} / I_{B_xC(104)} \text{ ou } (021)$. Cette courbe est une droite pour de faibles ajouts (< 5 % en poids). La teneur en bore libre peut être dans ce cas calculée par une régression linéaire.

Afin d'éviter une interférence possible du fait de la complexité du spectre de diffraction du bore rhomboédrique β [54], nous avons utilisé pour l'analyse deux raies du carbure de bore.

Il faut noter que pour ce type d'analyse, l'échantillon et la poudre de bore rhomboédrique β ont été préparés dans les mêmes conditions (compression à chaud, broyage ...).

- Analyse du carbone total (LECO 523)

Le carbone total est dosé par une méthode de combustion. Les échantillons mélangés à de l'étain en poudre sont placés dans un creuset en alumine, chauffés sous courant d'oxygène à 1600°C dans un four à induction. Le gaz carbonique formé est dosé par conductimétrie.

- Analyse du carbone libre

L'analyse du carbone libre supposé totalement graphitisé est effectuée par diffraction de rayons X (Cu K α : 1,5418 Å) en utilisant une méthode d'ajouts [53,56]. Les pics de diffraction utilisés sont la raie 002 du graphite ($d_{002} = 3,35$ Å [57]) et la raie 021 du carbure de bore (notation hexagonale, $d_{021} = 2,39$ Å [55]). Nous avons opéré comme pour l'analyse du bore libre, la teneur en carbone libre est égale à la valeur absolue de l'ordonnée à l'origine de la droite donnant les ajouts en fonction du rapport de l'intensité des pics $I_{C(002)} / I_{B_xC(021)}$ (les ajouts sont inférieurs à 5 % en poids).

- autres éléments

- analyse de l'oxygène (LECO type RO 16)

Les échantillons en poudre sont fondus dans un creuset en graphite chauffé à 2500°C dans un four à induction. Du nickel a été utilisé comme fondant. Le gaz carbonique formé est dosé par une méthode d'absorption infra-rouge.

- analyse de l'azote (LECO type TN 14)

Comme précédemment les échantillons sont fondus dans un creuset en graphite chauffé à 2500°C dans un four à induction, du nickel étant utilisé comme fondant. L'azote dégagé est dosé par chromatographie en phase gazeuse.

- éléments métalliques

Une analyse de contrôle pour détecter une pollution éventuelle a été effectuée sur les poudres de départ et sur nos échantillons massifs du fait des faibles teneurs en éléments métalliques observées (fluorescence X, microsonde électronique ...). Ce phénomène est lié aux traitements thermiques mis en oeuvre.

2-1-2 - Microanalyse électronique quantitative

La microanalyse quantitative permet le dosage sélectif des phases présentes dans un échantillon, c'est une méthode non destructive particulièrement adaptée

à l'étude des diagrammes de phases. Cependant, la microanalyse quantitative du carbure de bore présente certaines difficultés, aussi bien d'ordre pratique, que théorique, dues essentiellement à la très faible énergie des rayons X émis. Le manque de données numériques relatives aux coefficients d'absorption, ainsi que la mauvaise adaptation des méthodes classiques de correction ont pendant longtemps limité les possibilités d'analyse quantitative des éléments très légers ($Z < 9$).

Ce travail montre qu'en choisissant correctement les conditions expérimentales, l'analyse quantitative à partir de témoins purs est envisageable avec une précision acceptable. Une description détaillée des conditions expérimentales et des méthodes de correction utilisées pour l'analyse quantitative de nos échantillons est décrite par ailleurs [58]. Les analyses ont été effectuées en collaboration avec l'Ecole des Mines de Paris, centre des matériaux de Corbeil (J. RUSTE).

- Conditions expérimentales

Nous avons utilisé un microanalyseur CAMECA du type "Camébox", possédant deux spectromètres inclinés équipés chacun d'un analyseur multicouche ODPb (stéarate de plomb) permettant l'analyse simultanée du bore et du carbone. L'angle d'émergence des rayons X est de 40° , ce qui minimise les effets d'absorption.

L'intensité du courant électronique est réglée avec une dérive inférieure à 0,1 % par heure.

La tension de polarisation du compteur a été choisie pour respecter le critère de proportionnalité dans la gamme d'énergie 200-600 eV, soit 1465 V pour une pression absolue du gaz (argon + 10 % méthane) de un bar. Le seuil et la fenêtre de discrimination de l'analyseur monocanal sont respectivement de 1 et 3 volts, le gain de l'amplificateur étant compris entre 600 et 800. Pour une tension de 10 kV et un courant électronique de 130 nA, l'intensité X émise par le diamant est d'environ 17000 cps et par le bore de 3500 cps.

L'emploi simultané d'une pièce en cuivre refroidie à la température de l'azote liquide, placée près de l'échantillon et d'une microfuite permet de réduire pendant plusieurs heures la pollution par le carbone résultant de la décomposition des vapeurs provenant de la pompe à diffusion, de l'atmosphère résiduelle, du dégazage de l'échantillon, des joints à vide ... L'état de surface des échantillons est obtenu par polissage au diamant (voir chapitre I, § 2-3). Compte tenu de la très faible conductibilité électrique du carbure de bore il est indispensable

d'effectuer une métallisation. Un dépôt d'aluminium de 100 Å environ d'épaisseur entraînant une atténuation de l'intensité X de 12 % pour le carbone et de 23 % pour le bore il est important que les échantillons soient métallisés simultanément.

Les témoins utilisés sont le bore pur et le diamant, la figure 9 montre le spectre d'émission X entre 30 et 80 Å dans le diamant, le bore et le carbure de bore. Les raies caractéristiques du bore et du carbone sont situées respectivement à 67,6 Å et 44,5 Å, on observe cependant une variation importante de la longueur d'onde entre l'émission du diamant de structure cubique et celle du carbure de bore de structure rhomboédrique (figure 10, influence de la liaison chimique [58]).

- Analyse quantitative

L'intensité du bruit de fond a été calculée en utilisant une interpolation logarithmique de la forme : $\text{Log } I^{\text{BF}} = a \text{ Log } \lambda + b$.

Soit numériquement :

$$\begin{aligned} \ln I^{\text{BF}}_{\text{C}} &= \ln I_{\lambda_2} + 0,449 \ln \left(\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} \right) \\ \ln I^{\text{BF}}_{\text{B}} &= \ln I_{\lambda_2} + 0,457 \ln \left(\frac{I_{\lambda_1}}{I_{\lambda_2}} \right) \end{aligned}$$

où I_{λ_1} et I_{λ_2} sont les intensités de fond continu correspondant respectivement aux longueurs d'onde λ_1 et λ_2 , telles que :

$$\lambda_1 = \lambda_0 - \Delta\lambda$$

$$\lambda_2 = \lambda_0 + \Delta\lambda$$

$$\Delta\lambda = \lambda_0/5$$

La méthode de correction utilisée a été établie à partir d'un schéma classique du type Z.A.F. développée par J. RUSTE pour le cas des éléments légers [59] .

Le rapport y_0 des intensités mesurées respectivement sur l'échantillon et le témoin pur est relié au titre massique x de l'élément considéré dans l'échantillon par la relation :

$$\frac{I_{\text{ech}}}{I_{\text{tem}}} = y_0 = xf(x) = x.Z.A.F.$$

où Z, A et F sont respectivement la correction de "numéro atomique", A la correction d'absorption et Z la correction de fluorescence [58].

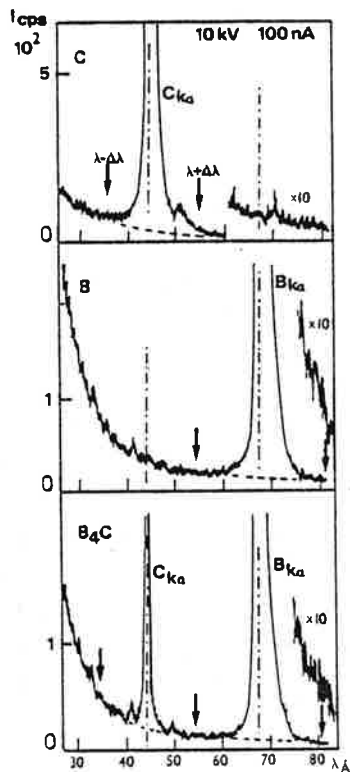


Figure 9 — Spectre d'émission X entre 30 et 80 Å dans le diamant, le bore et le carbure de bore.

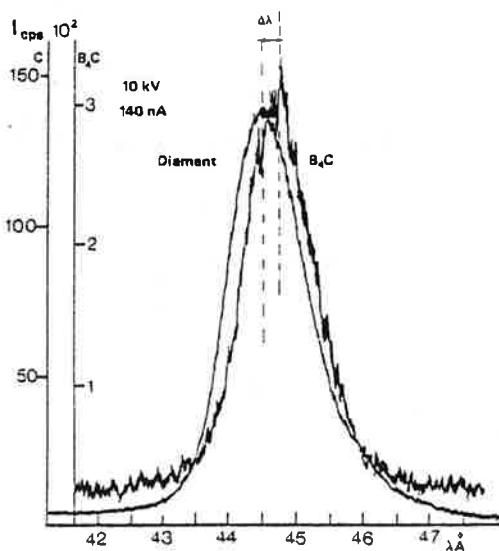


Figure 10 — Spectre d'émission X caractéristique du carbone dans le diamant et B₄C ; mise en évidence de l'influence de la liaison chimique.

Les figures 11 et 12 montrent les courbes de correction, du carbone et du bore dans un mélange binaire bore-carbone, d'accélération pour différentes tensions ; on peut constater que pour le carbone le facteur correctif est très élevé malgré l'angle d'émergence très favorable (Tableau 3). Ceci est dû au très fort coefficient d'absorption de la raie CK dans le bore.

Angle d'émergence	$\theta = 18^\circ$		$\theta = 40^\circ$	
E ₀ (kV)	C	B	C	B
5	5,053	1,076	3,047	1,055
10	14,114	1,165	9,565	1,148
15	18,511	1,202	15,603	1,206

TABLEAU 3

Termes correctifs du carbone et du bore dans un carbure de bore, calculés pour une composition de 22 % en poids de carbone.

Un exemple donnant l'analyse d'un carbure de bore contenant 22,48 % en poids de carbone et 77,24 % en poids de bore (analyse chimique) montre la bonne reproductibilité des mesures aux différentes tensions et le bon accord entre la microanalyse et l'analyse chimique (Tableau 4).

	C (% poids)		B (% poids)		Total
	% Mesuré	% Corrigé	% Mesuré	% Corrigé	
5 kV	7,35 ± 0,15	22,39 ± 0,42	75,38 ± 1,40	79,52 ± 1,50	101,91 ± 1,90
10 kV	2,18 ± 0,09	21,43 ± 0,86	68,70 ± 1,30	78,87 ± 1,50	100,3 ± 2,20
15 kV	1,46 ± 0,07	21,97 ± 1,10	65,56 ± 1,30	79,07 ± 1,50	101,85 ± 2,60

TABLEAU 4

Analyse quantitative d'un échantillon de carbure de bore (22,48 poids % C, 77,24 poids % B analyse chimique).

La précision statistique de la mesure est comprise entre 2 et 4 % pour le carbone et voisine de 2 % pour le bore.

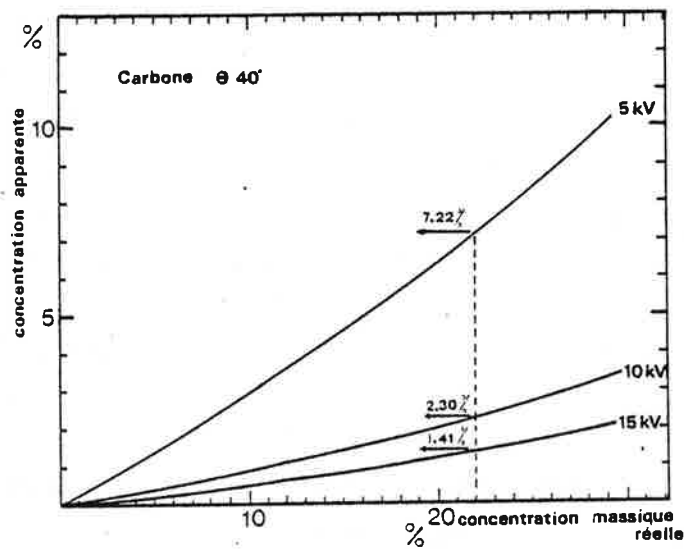


Figure 11 — Courbes de correction calculées pour l'analyse du carbone dans un mélange binaire bore-carbone, pour différentes tensions d'accélération.

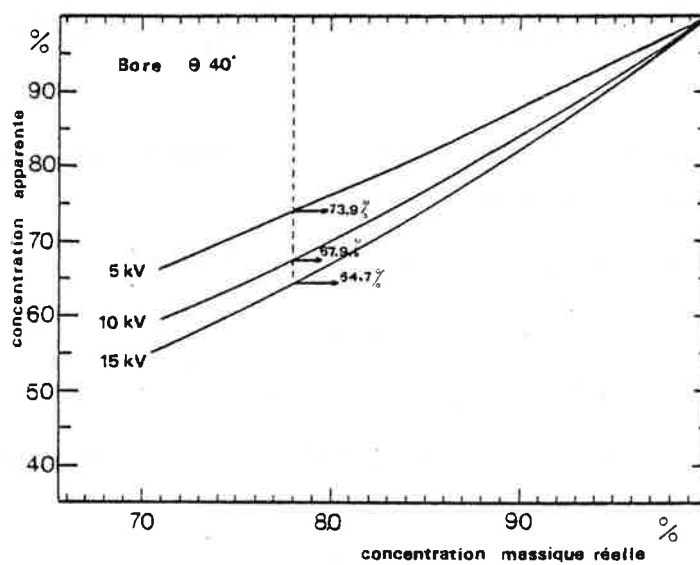
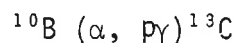


Figure 12 — Courbes de correction calculées pour l'analyse du bore dans un mélange binaire bore-carbone, pour différentes tensions d'accélération.

2-1-3 - Analyse nucléaire (mesure de rayons γ sous faisceau)

L'analyse nucléaire par les particules chargées est utilisée pour la détermination des éléments légers à l'état de traces. L'adaptation de la méthode au dosage de fortes teneurs en éléments légers demandait une bonne précision des méthodes de calibration utilisées pour les analyses sous faisceau d'ions. Ce problème peut être résolu en mettant en oeuvre une méthode de calibration appelée "pouvoir d'arrêt moyen" [60,61]. Le principe de la méthode, la méthode d'étalonnage, l'analyse quantitative sont décrites par ailleurs [62]. Les analyses ont été effectuées en collaboration avec le CNRS d'Orléans, service du cyclotron (J.L. DEBRUN).

La réaction utilisée pour l'analyse du bore est du type :



L'analyse est effectuée par mesure de rayons γ sous faisceau par rapport à un échantillon témoin selon l'équation :

$$n_x = n_{\text{tem.}} \times \frac{S(E_m, \text{tem.})}{S(E_m, X)} \frac{Y_x}{Y_{\text{tem.}}}$$

- où n_x et $n_{\text{tem.}}$ sont respectivement la concentration à mesurer et la concentration du témoin en l'élément considéré.
- $S(E_m, \text{tem.})$, $S(E_m, X)$ sont les "pouvoirs d'arrêt" ou les pertes d'énergie spécifique des particules incidentes (pour $E = E_m$) respectivement pour le témoin et l'échantillon.
- E_m : énergie moyenne, calculée d'après la courbe de section efficace ou d'après le rendement d'une cible épaisse [62].
- Y_x , $Y_{\text{tem.}}$ champ mesuré pour l'échantillon et le témoin.

2-3 - Etude métallographique

Nous avons observé nos échantillons avec un microscope métallographique de type Le Chatelier qui comporte un dispositif pour l'examen en contraste interférentiel, lumière polarisée et fond clair.

2-3-1 - Polissage mécanique

Nos échantillons sont inclus dans une résine, puis tronçonnés à la scie diamantée. La face obtenue est polie en utilisant successivement des pâtes diamantées de 40, 10, 6, 1 et 1/4 de micron pendant 15 minutes sous une pression de $0,1 \text{ kgfcm}^{-2}$. La vitesse de rotation du plateau de la polisseuse est de 250 tours par minute.

Les surfaces obtenues ont fait l'objet, dans certains cas, d'un traitement supplémentaire comportant :

- soit une attaque chimique,
- soit une attaque ou un polissage électrolytique.

2-3-2 - Attaque chimique

Dans le cas où l'on a coexistence de bore libre et de carbure de bore, une attaque chimique sélective du bore permet de séparer optiquement ces deux phases.

Différents réactifs peuvent être utilisés (voir références dans 34).

Nous avons choisi la méthode mise au point par BINNENBRUCK [63] où le réactif comporte 22 % de $K_3 [Fe(CN)_6]$, 8 % de KOH et 70 % d'eau. L'attaque se fait à 95°C pendant quelques secondes, le bore réagit seul, le carbure reste intact et donc en relief.

2-3-3 - Attaque et polissage électrolytiques

Cette méthode permet, en supprimant le domaine affecté par le polissage mécanique, de mettre en évidence les grains de carbure de bore. Dans le cas d'un mélange de bore et de carbure de bore, l'attaque électrolytique, du fait de la grande différence de conductivité, est sélective et n'agit que sur le carbure de bore.

Plusieurs électrolytes ont été étudiés (voir références dans 34).

Nous avons utilisé la méthode de MARTEL [64] où l'électrolyte est une solution de 1 % de KOH dans l'eau, l'échantillon constitue l'anode, la cathode est en acier inox. Les densités de courant sont de 3 A.cm^{-2} sous 40 volts. Les temps d'attaque vont de quelques secondes à 1 minute et 3 à 4 minutes pour le polissage.

2-4 - Etude des paramètres de maille cristalline

Nous avons caractérisé par radiocristallographie les phases en présence dans nos échantillons en effectuant des spectres de poudre (DEBYE SCHERRER). L'intervalle d'étude est compris entre 5° et 45° (θ).

2-4-1 - Appareillages

Pour l'étude des échantillons fondus, nous avons utilisé un diffractomètre "C.G.R. THETA 60" équipé d'un compteur proportionnel. La raie K_{α_1} du cuivre de longueur d'onde $1,5405 \text{ \AA}$ est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe.

L'examen a été effectué sur une surface plane et polie de l'échantillon. Les diffractogrammes ont été obtenus avec une vitesse de rotation du goniomètre de $1^\circ/20$ mn. Un étalon interne, de la poudre de tungstène, est disposé sur l'échantillon.

Pour l'étude des échantillons comprimés à chaud, nous avons mis en oeuvre un matériel plus récent. Les intensités des rayons X diffractées par l'échantillon sont mesurées par un diffractomètre automatique SIEMENS D500. équipé d'un monochromateur arrière. La radiation utilisée est la raie K_α du cuivre ($1,5418 \text{ \AA}$). Les échantillons sont massifs ou réduits à l'état de poudre par broyage. Les diffractogrammes ont été obtenus avec une vitesse de rotation du goniomètre de $0,06^\circ \text{ mn}^{-1}$. L'étalonnage est effectué à l'aide d'une feuille d'or.

2-4-2 - Calcul des paramètres de maille

Les données sont traitées par ordinateur avec un programme permettant un affinement des paramètres de la maille cristalline fondé sur la méthode des moindres carrés [65].

2-5 - Mesure de la densité

Nous avons mis en oeuvre deux méthodes adaptées respectivement à la mesure de la densité de nos échantillons massifs et de nos poudres.

2-5-1 - Mesure de la densité des échantillons massifs

La technique de mesure est dérivée de la norme NF A95-313. La densité est mesurée par "poussée dans l'eau". Elle est calculée selon la formule :

$$\rho_x = \frac{P_1}{P_1 - P_2} \rho_{\text{eau}}$$

où ρ_x et ρ_{eau} sont les densités respectives de l'échantillon et de l'eau à la température de l'essai.

p_1 est le poids de l'échantillon sec

p_2 est le poids de l'échantillon soumis à la poussée d'ARCHIMEDE.

Cette méthode ne s'applique qu'à des échantillons parfaitement denses (mesure de la densité théorique) ou ne possédant pas de porosité ouverte. Dans ce dernier cas la densité mesurée est appelée densité apparente, la porosité π exprimée en pour cent est alors égale à :

$$\pi = \frac{\rho_{\text{th}} - \rho_a}{\rho_{\text{th}}}$$

où ρ_{th} et ρ_a sont égales à la densité théorique (matériau parfaitement dense) et à la densité apparente (matériau poreux).

Pour nos matériaux de densité voisine de $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$, la précision relative de la mesure est de l'ordre de $\pm 0,2$ à $0,4 \%$.

2-5-2 - Mesure de la densité des poudres

Les poudres sont placées dans une colonne contenant du dibromoéthane 1,2 ($\rho = 2,177 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C) on ajoute du tétrabromoéthane 1,1,2,2 ($\rho = 2,963 \text{ g.cm}^{-3}$ à 20°C) jusqu'à ce que la poudre reste en suspension dans le mélange. La densité du fluide est alors mesurée par poussée d'ARCHIMEDE en utilisant des récipients fermés en verre allongés et lestés, de volume et de poids connus. Cette méthode est très précise, elle permet une mesure de densité avec une précision relative de $\pm 0,1 \%$, elle est cependant longue à mettre en oeuvre, il faut de 5 à 10 jours pour faire une mesure.

Un gain appréciable de temps peut être obtenu si l'on part d'une solution de densité la plus proche possible de celle que l'on veut mesurer. Dans le cas du carbure de bore il est préférable de commencer la mesure avec une solution de densité comprise entre 2,4 et $2,5 \text{ g.cm}^{-3}$. La solution est préparée selon la formule suivante [66] :

$$m_1 = m_2 \frac{2,177 (2,963 - d)}{2,963 (d - 2,177)}$$

où m_1 et m_2 sont les poids respectifs de dibromoéthane 1,2 et de tétrabromoéthane 1,1,2,2.

d est la densité de la solution que l'on veut préparer.

2-6 - Spectrométrie Infra-Rouge

La spectrométrie infra-rouge permet de préciser la nature de certaines liaisons chimiques.

Les spectres d'absorption ont été tracés à l'aide d'un spectrophotomètre "PERKIN ELMER 451". Cet appareil permet de balayer les nombres d'onde compris entre 4000 et 250 cm^{-1} . Les échantillons à analyser sont broyés et dispersés dans une pastille de bromure de potassium (teneur $\approx 1 \%$). Avant chaque essai nous avons étalonné l'appareil en effectuant des spectres du polystyrène (film d'épaisseur 0,05 mm) et de l'indène.

2-7 - Résonance magnétique nucléaire du carbone 13

La résonance magnétique nucléaire est une méthode spectroscopique permettant l'étude non destructive de la matière solide. Les essais ont été effectués par la société BRUKER, Wissenbourg (M. HERMANN), sur un spectromètre R.M.N. "BRUKER modèle CXP200" à impulsions et transformées de FOURIER. Il s'agit d'un spectromètre multi noyaux permettant de travailler :

- pour l'observation du ^{11}B avec une fréquence de 80,209 MHz en utilisant la méthode de la séquence d'écho quadrupolaire.

- pour l'observation du ^{13}C avec une fréquence de 100,53 MHz en utilisant la méthode de la séquence normale (ou séquence 90°).

L'étude des spectres obtenus a été effectuée en collaboration avec M. CONNARD du Centre de Recherche sur les Solides à Organisation Cristalline imparfaite du CNRS d'Orléans.

2-8 - Etude des propriétés mécaniques

2-8-1 - Etude de la microdureté KNOOP

Rappelons que la dureté d'un corps est généralement définie comme étant la résistance mécanique qu'il oppose à la pénétration d'un autre corps plus dur. Par convention la valeur H de la dureté est donnée par le rapport de la charge P à la surface totale de l'empreinte S :

$$H = \frac{P}{S}.$$

Pour le procédé Knoop où la pièce pénétrante est un diamant à base losange, l'empreinte est en forme de losange et est définie par sa grande diagonale L. La dureté Knoop est donnée par la formule :

$$HK = 14230 \frac{P}{L^2} \text{ kg.mm}^{-2} \quad \begin{array}{l} P \text{ en grammes} \\ L \text{ en } \mu\text{m}. \end{array}$$

L'empreinte Knoop de par sa forme allongée a une profondeur h relativement peu importante : $h = \frac{L}{30,5} \mu\text{m}$, et convient donc pour notre étude. Sur chaque échantillon, nous avons effectué, pour une même charge, 20 indentations réparties sur toute la surface ; toutes nos mesures sont faites à température ambiante sur un microdurimètre LEITZ type DURIMET. Nous avons utilisé des charges comprises entre 15 et 2000 g, un grossissement 400 et un temps de maintien de la charge de 30 secondes. Pour avoir des mesures reproductibles nous avons respecté, pour tous nos échantillons, un mode de polissage mécanique identique (granulométrie des pâtes diamantées et temps de polissage fixés).

L'étude porte sur des surfaces planes, microscopiquement propres, perpendiculaires à l'axe du pénétrateur.

Nous avons déterminé la précision de nos mesures en employant une méthode statistique [67] : la moyenne d'une série de n résultats suit une loi d'autant plus voisine de la loi normale que le nombre de mesures est grand. Cette loi a :

pour moyenne arithmétique $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$

pour écart type $\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$

et pour écart moyen ou erreur type $\sigma_m = \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$

La table de FISCHER fournit un coefficient t pour $N = n-1$ et $p = 0,05$ pour avoir un intervalle de confiance à 95 %. La valeur moyenne a 95 % de chances de se trouver dans les limites $\bar{x} \pm \sigma_m t$.

2-8-2 - Examen de faciès de rupture

Nous avons observé au microscope électronique à balayage des surfaces de fractures obtenues sur nos échantillons dans le but de déterminer le mécanisme mis en oeuvre lors de la fissuration (fissuration intergranulaire ou transgranulaire).

2-9 - Etude des propriétés électriques

Les mesures sont effectuées sur des échantillons de carbure de bore monophasés préparés par frittage sous charge.

2-9-1 - Mesure de la résistivité

Les résistivités sont mesurées sur des disques de 12 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur par la méthode de VAN DER PAUW [68,69]. Les contacts électriques sont assurés par des pointes de tungstène (figure 13). La résistivité ρ de l'échantillon est calculée selon la relation :

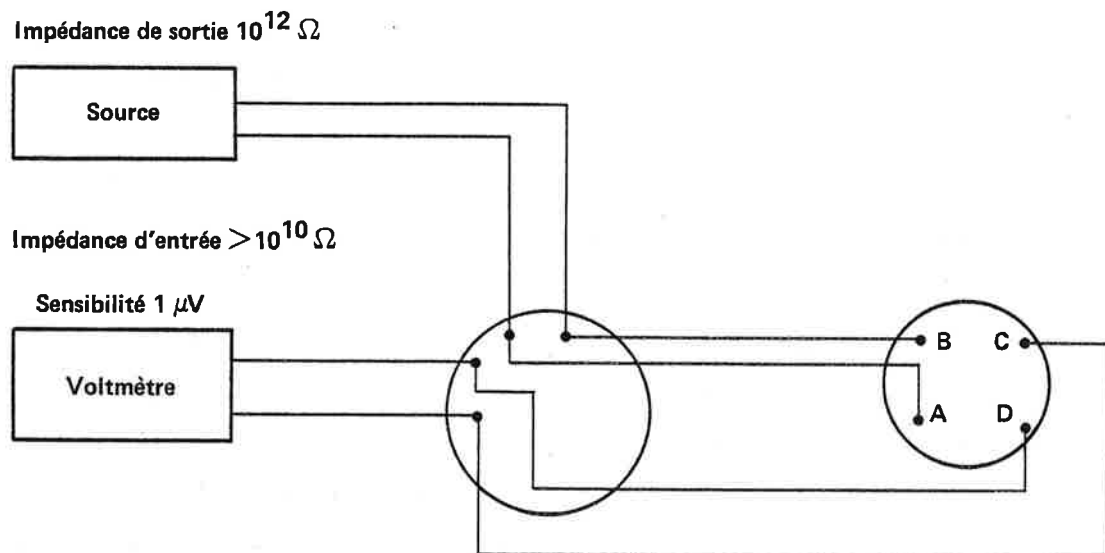
$$\rho = \frac{\pi d}{\log 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$$

où d est l'épaisseur de l'échantillon,

$R_{AB,CD}$, $R_{BC,DA}$ correspondent respectivement à $\frac{V_{CD}}{I_{AB}}$ et à $\frac{V_{DA}}{I_{BC}}$

$f\left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}\right)$ est un facteur de forme dont la valeur est donnée par la figure 14.

Les valeurs de la résistivité sont mesurées à 10 % près. Les mesures ont été effectuées dans le service du Professeur PISTOULET, Centre d'étude d'électronique des solides, Université de Montpellier.



$$\rho = \frac{\pi \times \text{épaisseur}}{\ln 2} \frac{V_{CD} + V_{BC}}{2 I_{AB(AD)}} F \quad (\Omega \times \text{cm}) \quad F = f \frac{V_{CD}}{V_{BC}}$$

Figure 13 – Mesure de la résistivité (méthode de Van der Pauw [68]).

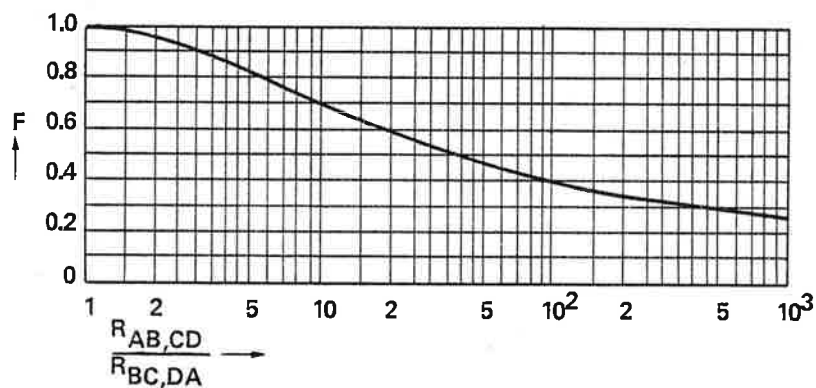


Figure 14 – Valeur du facteur de forme F en fonction du rapport : $\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}}$

2-9-2 - Mesure du pouvoir thermoélectrique

- Définitions, conventions

Les effets thermoélectriques : effet PELTIER, effet THOMSON et effet SEEBECK ont été décrits dans le cadre de la théorie de l'électron libre [70,71]. L'effet SEEBECK est le plus ancien phénomène thermoélectrique connu (1821). Très simple à mettre en évidence, il est utilisé pour la mesure des températures.

Considérons un circuit formé de deux matériaux homogènes A et B, métaux ou semi-conducteurs, différents par leur nature ou par leur état physique (Fig. 15).

Les contacts entre A et B peuvent être réalisés par soudure ou par simple pression. Si l'on maintient les deux interfaces à des températures différentes ($T_C > T_F$), il apparaît entre les deux conducteurs B une différence de potentiel V qui s'annule avec $T_C - T_F$ mais qui est indépendante de T_1 , température à laquelle s'effectue la mesure de différence de potentiel entre les deux branches B.

Le coefficient SEEBECK ou pouvoir thermoélectrique (PTE) d'un matériau B par rapport à un matériau A, noté S_{AB} , est défini, à la température T_F par l'expression :

$$S_{AB} = \lim_{T_C \rightarrow T_F} \frac{V}{T_C - T_F} \quad (S_{AB} = - S_{BA})$$

A l'aide du montage réalisé sur la figure 15 en maintenant un faible écart de température entre la jonction chaude et la jonction froide, il est possible de mesurer S_{AB} coefficient SEEBECK du corps A par rapport au corps B comme l'indique l'égalité :

$$S_{AB} = \frac{V}{T_C - T_F} \quad T_C > T_F \quad (T_C - T_F \text{ faible})$$

Par convention, S_{AB} est positif si les forces thermoélectriques tendent à faire circuler le courant de la source froide vers la source chaude dans le conducteur A, c'est-à-dire si le conducteur B relié à la source chaude est à un potentiel supérieur au conducteur B relié à la source froide (figure 15).

Le matériau à l'étude est en A si on place en B un matériau dont le coefficient Seebeck est nul ou suffisamment petit pour être négligé :

$$S_{AB} = - S_A$$

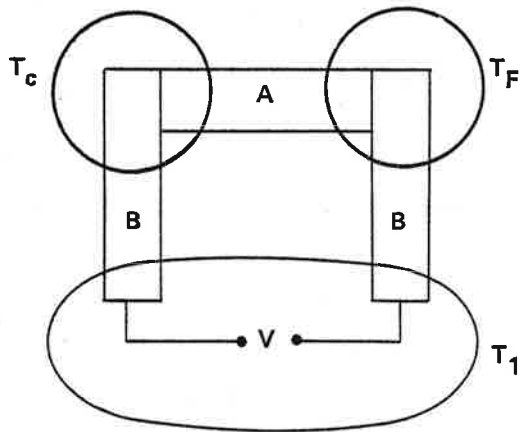


Figure 15 – Principe de la mesure de l'effet Seebeck.

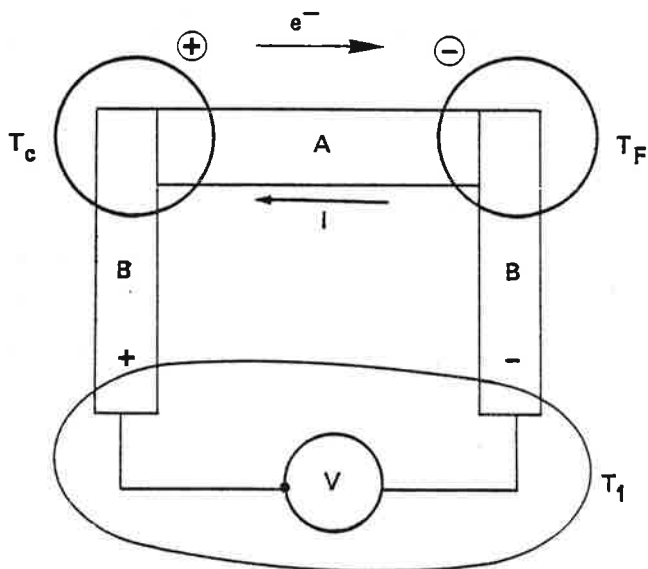


Figure 16a – Semi-conducteur de type N (Négatif)

$$\begin{cases} S_{AB} > 0 \\ S_A < 0 \text{ (si } S_B \text{ peut être négligé)} \end{cases}$$

porteurs : électrons.

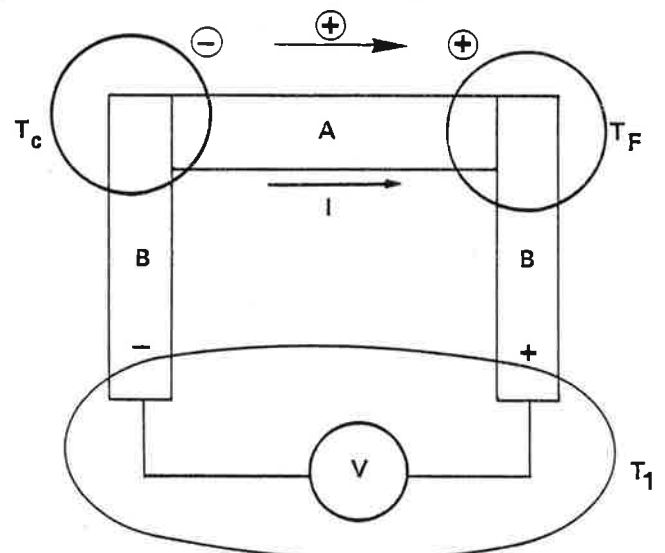


Figure 16b – Semi-conducteur de type P (positif)

$$\begin{cases} S_{AB} < 0 \\ S_A > 0 \text{ (si } S_B \text{ peut être négligé)} \end{cases}$$

porteurs : trous positifs.

Cependant le coefficient SEEBECK des différents matériaux n'est nul qu'au zéro absolu ou lorsque ce matériau est un supra-conducteur. En pratique nous sommes contraints de mesurer un potentiel thermoélectrique par rapport à un matériau de référence dont le coefficient SEEBECK (le plus près possible de zéro) doit être connu avec précision pour être retranché à la valeur S_{AB} mesurée.

$$S_{AB} = S_B - S_A \implies S_{AB} - S_B = - S_A.$$

Dans le cas où S_{AB} est positif nous avons un coefficient Seebeck S_A négatif (convention de signe, cas où S_B est négligé). Les électrons se déplacent dans le conducteur A de la jonction chaude vers la jonction froide (figure 16a). Si S_{AB} est négatif nous avons le cas inverse (figure 16b).

On rend compte du phénomène, en considérant que les "porteurs" de la partie chaude de A ayant une énergie supérieure à celle des "porteurs" de la partie froide, se déplacent pour tenter de rétablir l'équilibre et induisent donc une force électro-motrice aux bornes du matériau A. Le signe du coefficient SEEBECK de A est donc le signe des porteurs qui descendent le gradient de température le long du conducteur A.

- Dispositif expérimental

La mesure de l'effet SEEBECK ne fait intervenir que des différences de potentiel qui sont toutes d'origine thermoélectrique : mesure de température, mesure du potentiel thermoélectrique dû à l'échantillon.

L'appareillage mis en oeuvre est prévu pour une étude située dans l'intervalle de température : 300-1400 K sous vide dynamique de 10^{-6} - 10^{-7} torr (10^{-4} - 10^{-5} Pa). Le gradient thermique est produit par la partie non isotherme d'un four ADAMEL type CT5HT.

Les conditions souhaitées sont obtenues facilement grâce à la mobilité du four et de la tige support de la cellule de mesure ($2^{\circ}\text{C} < \Delta T < 10^{\circ}\text{C}$). Les mesures de voltage sont effectuées avec un multimètre KEITHLEY type 177 (impédance d'entrée 10 M Ω).

La cellule de mesure (figure 17) placée dans un tube en quartz est constituée de deux blocs de nitrure de bore (CARBORUNDUM grade A) entre lesquels est disposé l'échantillon à étudier. Les fils de mesure sont constitués de deux thermocouples Chromel-Alumel (type K) de diamètre 0,3 mm. Chaque thermocouple est

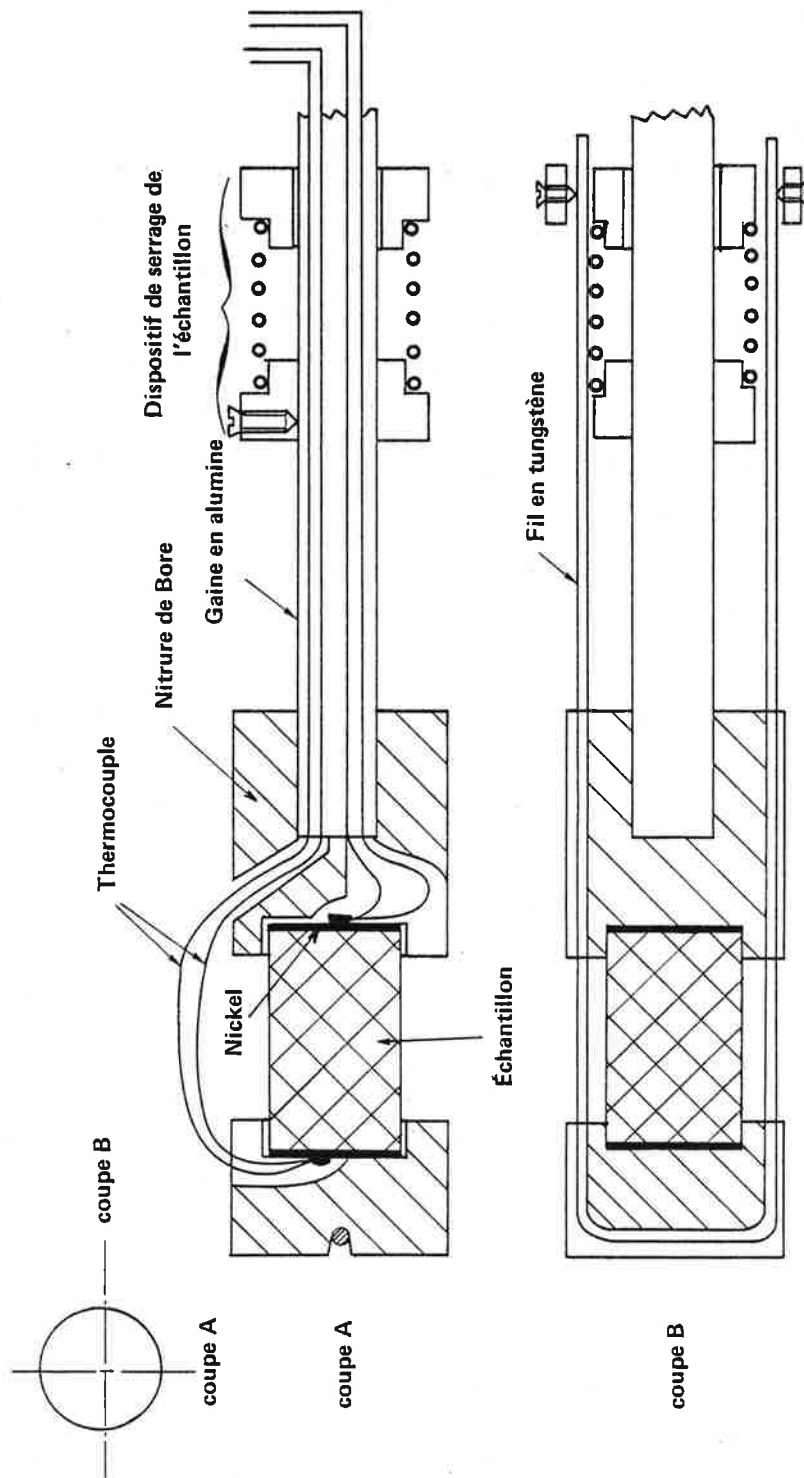


Figure 17 -- Schéma de principe de la cellule de mesure.

soudé point par point sur un disque de nickel (KOCH LIGHT 99,7 %) d'épaisseur 0,1 mm qui est interposé entre l'échantillon et les fils de thermocouples pour assurer un meilleur contact électrique. L'ensemble fils de thermocouple-plaques de nickel est mis en contact avec l'échantillon par simple pression à l'aide d'un ressort (environ $0,2 \text{ kg cm}^{-2}$ soit 2.10^{-2} MPa). La résistance de contact devient négligeable lorsque l'ensemble est chauffé une fois à 450°C .

Nous avons observé l'apparition d'une phase liquide entre le carbure de bore et le nickel vers 900°C . La température maximum de notre étude a été fixée à 850°C .

- Mesure proprement dite

Le coefficient de SEEBECK : S_X peut être déterminé de deux façons :

- à l'aide des fils d'alumel :

$$S_{X-A1} = \frac{V_{A1-A1}}{\Delta T} \quad \text{d'où} \quad S_X = - \frac{V_{A1-A1}}{\Delta T} + S_{A1}$$

avec S_{A1} : pouvoir thermoélectrique de l'alumel (figure 18)

et V_{A1-A1} : force électromotrice relative au circuit : fil d'alumel - échantillon - fil d'alumel.

- à l'aide des fils de chromel : on obtient de la même façon :

$$S_X = - \frac{V_{Cr-Cr}}{\Delta T} + S_{Cr}$$

avec S_{Cr} : pouvoir thermoélectrique du chromel (figure 18)

et V_{Cr-Cr} : force électromotrice relative au circuit fil de chromel - échantillon - fil de chromel.

La différence de température $\Delta T = T_C - T_F$ est mesurée par une méthode indirecte [72] soit :

$$V_{A1-A1} = S_{X-A1} \Delta T = (S_{X-Cr} + S_{Cr-A1}) \Delta T$$

$$\text{et } V_{Cr-Cr} = S_{X-Cr} \Delta T$$

$$\text{d'où } \Delta T = \frac{V_{A1-A1} - V_{Cr-Cr}}{S_{Cr-A1}} \quad \text{avec } S_{Cr-A1} = -0,42 \mu\text{V}^\circ\text{C}^{-1} \quad (\text{figure 18})$$

Il faut noter que dans nos mesures nous avons négligé la contribution due au nickel plaqué sur l'échantillon ($< 2\mu\text{V}$, figure 18).

L'erreur estimée pour la détermination du pouvoir thermoélectrique est de l'ordre de 2 %.

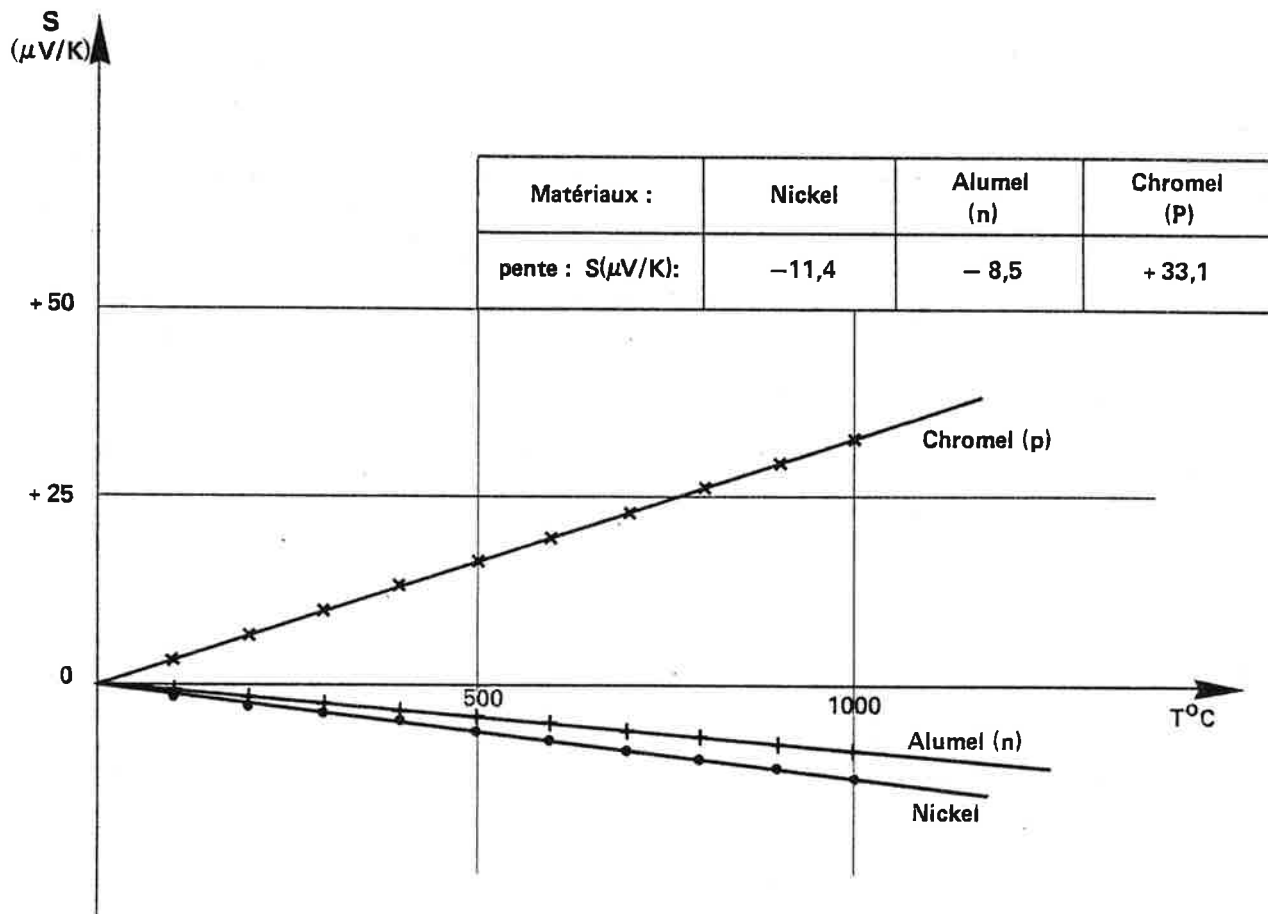


Figure 18 : Force électromotrice des matériaux utilisés dans la mesure [73, 74].

2-10 - Propriétés thermiques : Mesure de la conductivité thermique

Les mesures sont effectuées en employant la méthode FLASH [75]. Cette méthode permet de déterminer la diffusivité thermique α des matériaux. Nos échantillons ont la forme d'une pastille de diamètre 12 mm et d'épaisseur 1 mm. La face avant de la pastille est irradiée uniformément par une source d'énergie (laser), la mesure consiste à étudier la courbe de variation de la température sur la face arrière de la pastille. La diffusivité thermique est donnée par la relation :

$$\alpha = 0,139 \frac{L^2}{t_{1/2}}$$

dans laquelle L est l'épaisseur de la pastille

et $t_{1/2}$ est le temps nécessaire pour que la température ait une valeur égale à la moitié de la température maximale atteinte par la face arrière de la pastille.

La conductivité thermique est calculée selon la relation :

$$K = \alpha C_p d.$$

où C_p est la chaleur spécifique et d la densité des matériaux.

Les appareils utilisés permettent de mesurer la diffusivité thermique de l'ambiante à 2200°C. Les mesures ont été effectuées au CEN de Saclay.

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

CHAPITRE II

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ETUDE DU DIAGRAMME DE PHASE

Le système bore-carbone a été l'objet de nombreuses études qui ont donné lieu à des versions contradictoires du diagramme de phase (figure 19). Les divergences les plus notables concernent le nombre et les domaines d'homogénéité des phases en présence. Les études peuvent être classées en deux catégories :

- Les études de SAMSONOV [76] et de ZHURAVLEV [77] et de leurs collaborateurs qui suggèrent l'existence de deux carbures distincts, l'un du type " $B_{13}C_2$ " (13,33 at C%) à fusion congruente, l'autre du type " B_4C " (20 at C%) à fusion non congruente. Ces deux phases ont chacune leur domaine de solution solide. Deux autres carbures ont été observés, l'un de formule B_mC_n [76] l'autre un composé défini à fusion congruente : $B_{12}C$ (7,69 at C%) [77].

- Les études de DOLLOFF [78] et d'ELLIOTT [79,80] et plus récemment celle de KIEFFER et de ses collaborateurs [81] qui n'ont trouvé qu'un seul carbure à fusion congruente (18,5 at C% [79], environ 13,33 at C% [81]). Le carbure de bore serait en fait une solution solide dont le domaine d'existence de la phase se situe entre 9 et 19,9 at C% [79] et entre 8 et 20 at C% [81].

La figure 20 présente le liquidus du système bore-carbone et la température de fusion du bore pur : $2000 \pm 20^\circ C$ obtenues par THEVENOT et ses collaborateurs [35,36,37], et des composés $B_{13}C_2$: $2480^\circ C$ et B_4C : $2360^\circ C$ observés par VUILLARD [33].

Les différentes études indiquent toutes la présence d'un eutectique entre le carbure de bore et le graphite vers 27 à 30 at C%.

En ce qui concerne le domaine riche en bore plusieurs auteurs admettent l'existence d'un eutectique entre le bore et le carbure de bore (figure 19). ELLIOTT ne se prononce pas sur ce sujet [79,80].

Le domaine riche en carbone a été étudié par LOWELL [82] puis par KATZ et GAZZARA [83]. La limite de solubilité du bore dans le graphite est de 2,35 at B% à $2350^\circ C$ [82] ce qui correspond à la composition du graphite de l'eutectique : B_4C + graphite (figure 21).

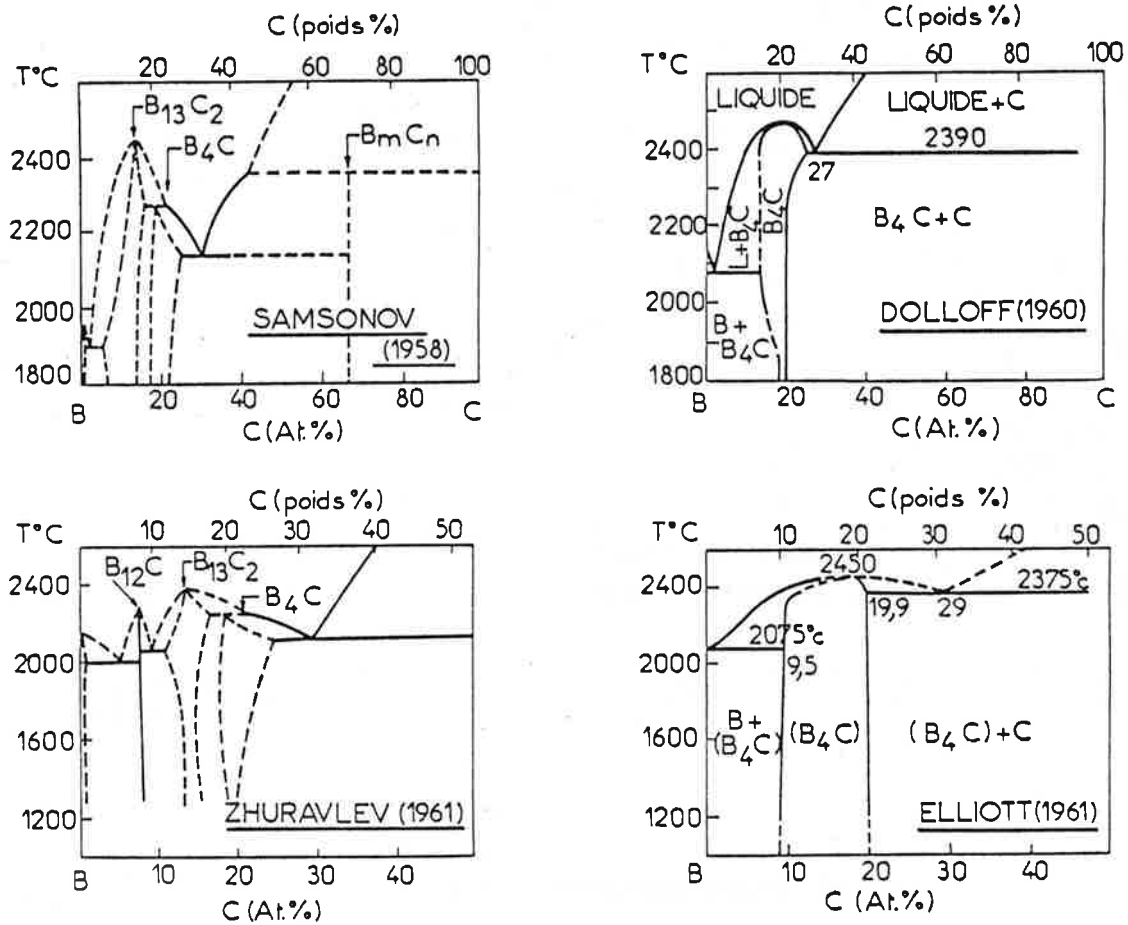


Figure 19 — Système BORE-CARBONE : Diagrammes d'équilibre de phases.

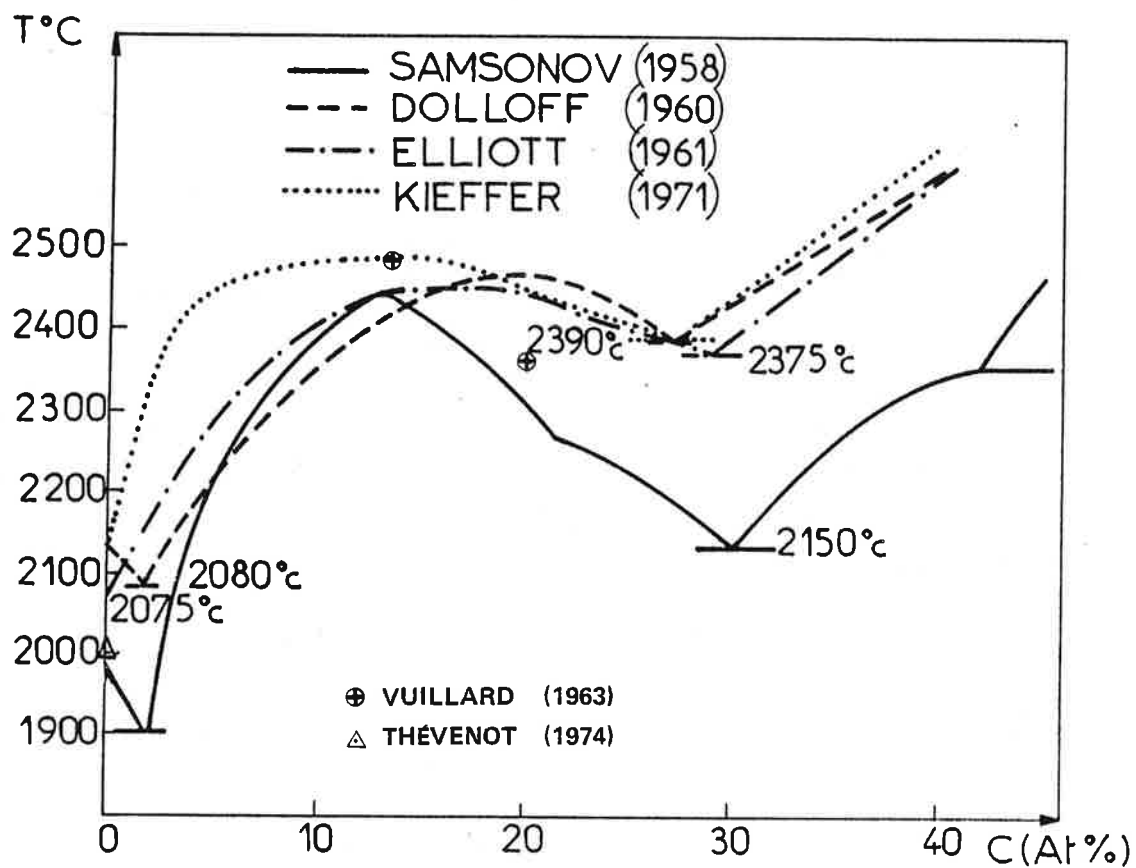


Figure 20 — Système Bore-Carbone : Liquidus

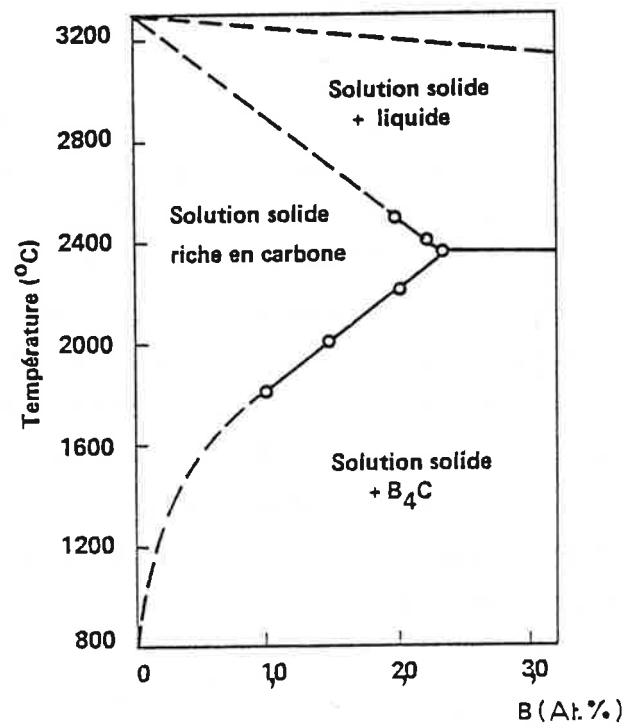


Figure 21 — Diagramme de phase bore-carbone : domaine riche en carbone [82].

1 - Etude des échantillons fondus au canon à électrons

Les échantillons étudiés sont constitués de mélange de bore BORAX et de carbone végétal PROLABO (voir tableau 1), contenant de 2 à 40 atomes de carbone pour cent. Une partie seulement de l'échantillon est fondue du fait de l'utilisation d'un creuset refroidi (figure 3). Après fusion, nos échantillons subissent une trempe. Les vitesses de refroidissement mises en oeuvre sont de l'ordre de plusieurs centaines de degrés par seconde, ce qui empêche une homogénéisation de nos échantillons par diffusion en phase solide. Le processus de la solidification peut être assimilé à une fusion de zone : la cristallisation s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur de l'échantillon [84].

Un examen au microscope électronique à balayage des surfaces fondues, montre dans la plupart des cas une croissance de dendrites et de cristaux qui ont la forme de losanges (figure 22) [85].

La grande simplicité du traitement effectué lié à une analyse sélective des phases observées permettent une étude du diagramme de phases bore-carbone à l'aide d'un nombre limité d'échantillons. La fusion provoquant un changement de composition du solide restant, nous avons effectué des mesures corrélatives sur un même plan de l'échantillon : analyse des phases à la microsonde électronique liée à une étude métallographique, mesure des paramètres de la maille cristalline par diffraction de rayons X et microdureté KNOOP.

1-1- Etude métallographique liée à l'analyse des phases par la microsonde électronique

L'observation métallographique et la caractérisation des phases par la microsonde électronique et par diffraction de rayons X permettent de classer nos échantillons en quatre groupes différents (tableau 6), selon qu'ils contiennent :

- une phase riche en bore et du carbure de bore (figure 23a et b)
- du carbure de bore monophasé (figure 23c)
- du carbure de bore pro-eutectique et l'eutectique carbure de bore-graphite (figure 23d)
- du graphite pro-eutectique et l'eutectique carbure de bore-graphite (figure 23e).

1-1-1 - Echantillons riches en bore

Nos métallographies correspondant aux échantillons riches en bore ($[C] < 10$ at C%, figure 23a) montrent des cristaux de carbure de bore (cristallisation primaire) noyés dans une matrice riche en bore. L'examen de cette phase à la

Echantillon	Métallographie	composition moyenne de l'échantillon		Analyse de la phase carbure de bore			Remarques
		avant fusion	après fusion	composition moyenne après fusion	compositions extrêmes observées	Précision sur le dosage	
1	bore + carbure		1,8	B ₇₇ C 11,5		10,9 - 12,1	la phase bore contient moins de 1 atome de carbone %
2	bore + carbure	2,5		B ₈₄ C 10,6	[10,1] - 11,7	9,6 - 12,3	
(zone 1) 3	bore + carbure	7,3	7,0	B ₈₀ C 11,1		10,4 - 11,8	
(zone 2) 3	bore + carbure	7,3	[8,5]	B ₈₀ C 12,8		12,2 - 13,6	
4	carbure	4,7	14,5	B ₅₉ C 14,5	13,1 - 15,2	12,2 - 16,0	la composition moyenne de l'échantillon n'a pas été évaluée
5	carbure	12,4			17,6 - 19,0	16,7 - 20,0	
6	carbure	13,5			18,3 - 19,2	17,3 - 20,2	
7	carbure (a)		19,0	B ₄₃ C 19,0		18,8 - 20,8	quelques précipités de graphite
8	carbure	17,5	20,0	B ₄₀ C 20,0		19,3 - 20,6	
9	carbure	18,7	20,2	B ₄₀ C 20,2		19,1 - 21,4	
10	carbure* + graphite	19,9		B ₄₁ C 19,8	19,8 - 20 E	18,8 - 20,8	la teneur des aiguilles de graphite n'excède pas 2 atomes de bore %
11	carbure* + graphite	carbure(b) de bore 21,0		B ₄ C 20,0		19,4 - 20,6	
12	carbure* + graphite			B ₄₃ C 19,0	19,0 - 20 E	18,3 - 20,7	
13	carbure* + graphite			B ₄₂ C 19,1	19,1 - 20 E	18,3 - 20,7	
14	carbure* + graphite			B ₄₁ C 19,7	19,7 - 20 E	18,9 - 20,5	la teneur des aiguilles de graphite n'excède pas 2 atomes de bore %
15	graphite + carbure**	35,0		B ₄₀ C 19,9		18,9 - 21,1	
16	graphite + carbure**	35,1		B ₄₀ C 20,1		19,5 - 20,8	
17	graphite + carbure**	40,1		B ₄₂ C 19,1		18,4 - 19,8	

carbure* : carbure de bore pro eutectique

graphite** : graphite pro eutectique

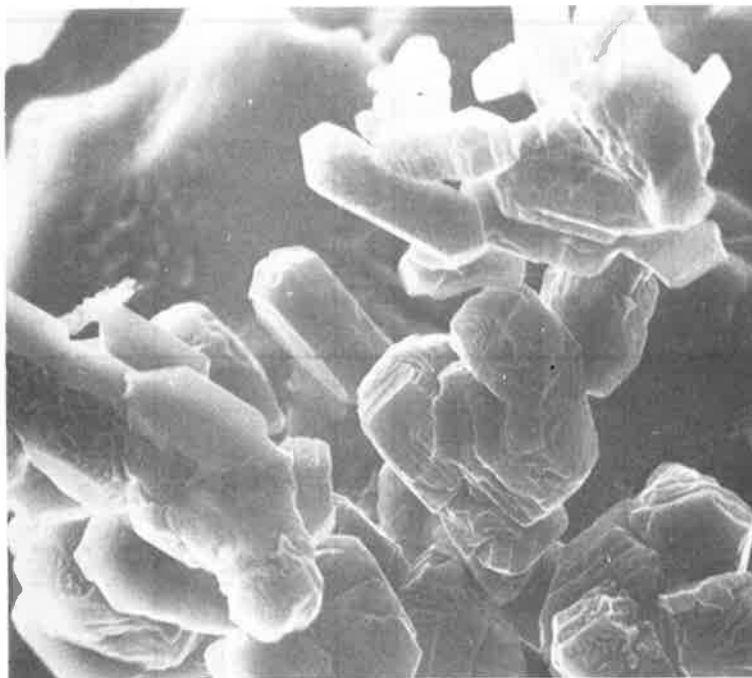
[] à voir dans le texte

20^E : eutectique décelé au microscope métallographique

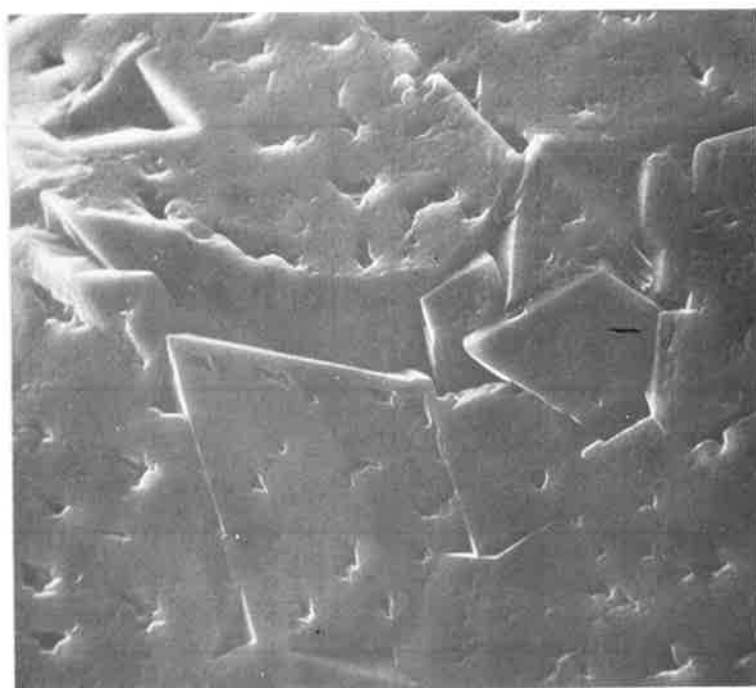
(valeur déduite à partir de 10 à 17)

a) Koch Light b) Ugine Carbone

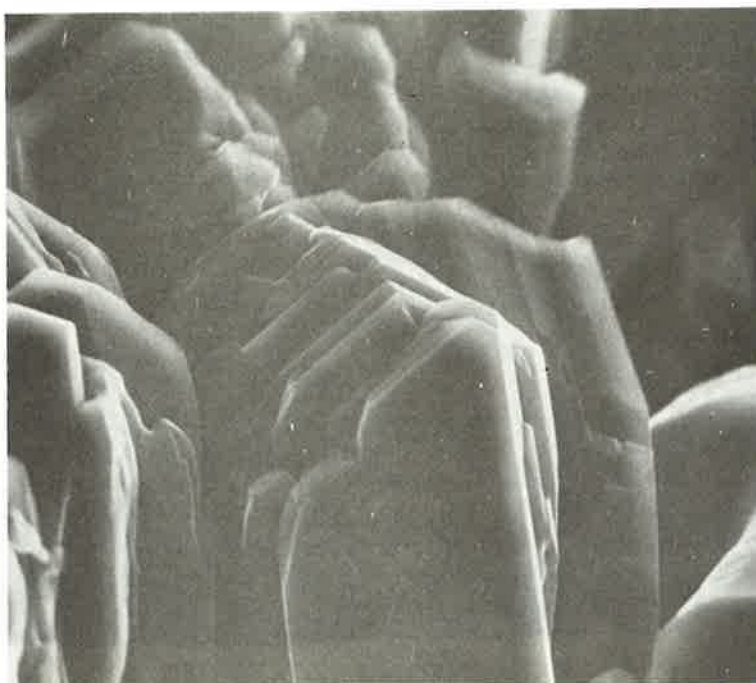
TABEAU 6 - Métallographies, analyses des phases (compositions en atomes de carbone %)



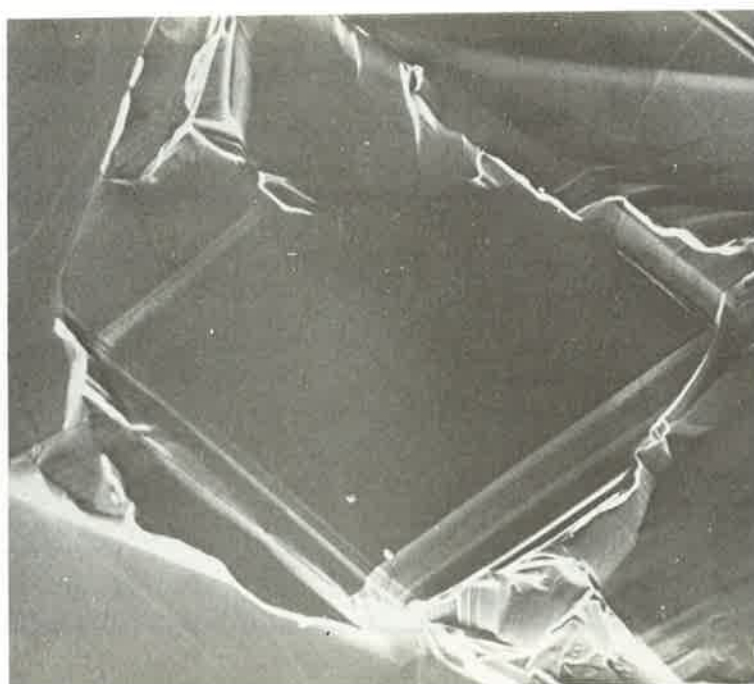
22 a)



22 b)



22c)



22d)

Figure 22 — Échantillons fondus au canon à électrons.

- Composition de départ : 5% en poids de carbone : figure a x1500
figure b x750
- Composition de départ : 21,7% en poids de carbone : figure c x1000
figure d x100.



Figure 23a — Cristaux de carbure de bore (cristallisation primaire) dans une matrice riche en bore (échantillon n°2 - tableau 6)(attaque chimique x200).

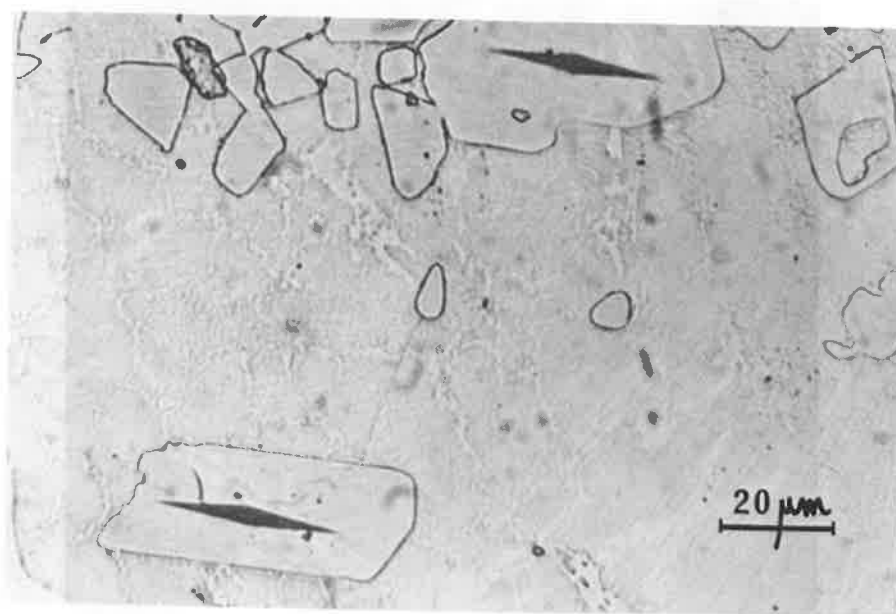


Figure 23b — Cristaux de carbure de bore (cristallisation primaire) dans une matrice peritectique bore - carbure de bore (échantillon n°1 - tableau 6)(attaque chimique x740).

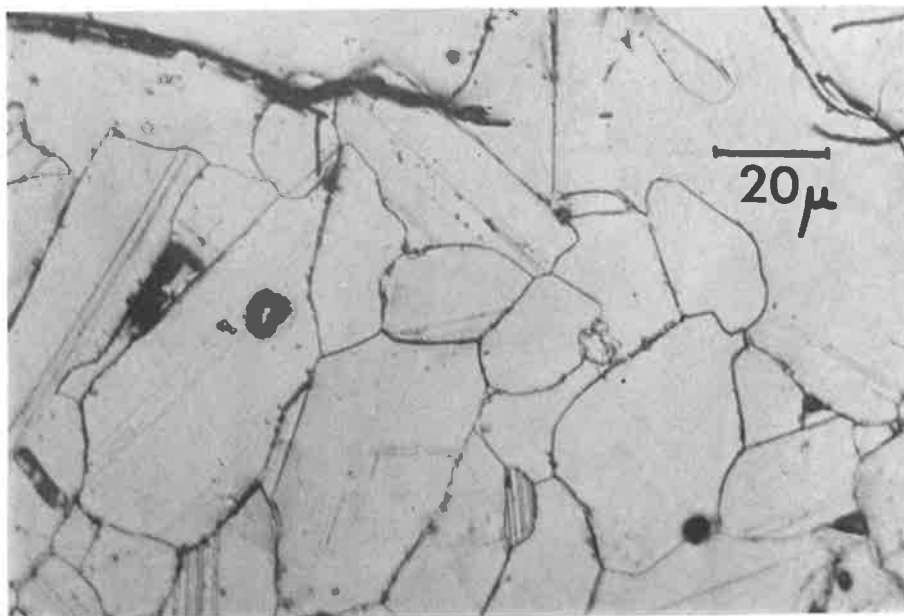


Figure 23c – Grains de carbure de bore, après attaque électrolytique: 2 mn (échantillon n°9 - tableau 6) (x750).

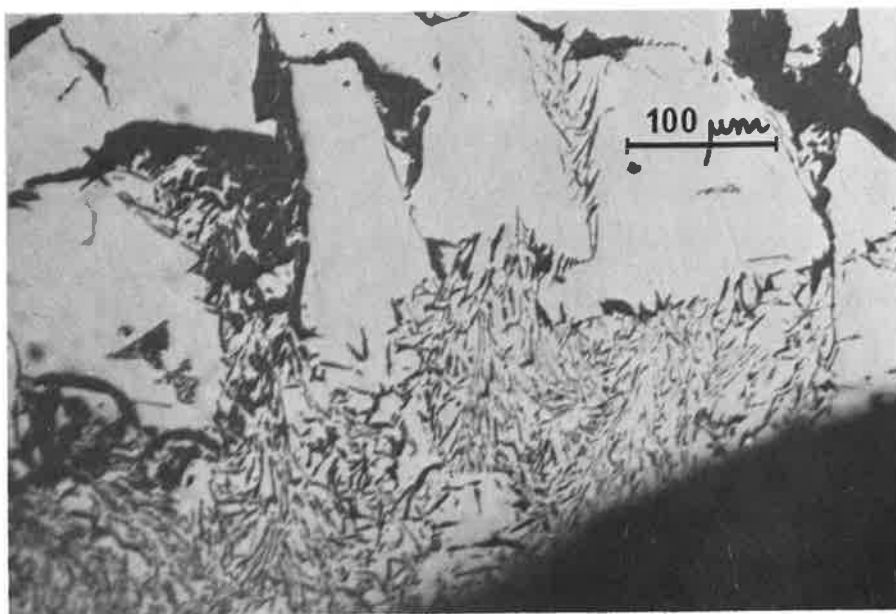


Figure 23d – Grains de carbure de bore pro-eutectiques dans une matrice eutectique : carbure de bore-graphite (échantillon n°12 - tableau 6) (x200).

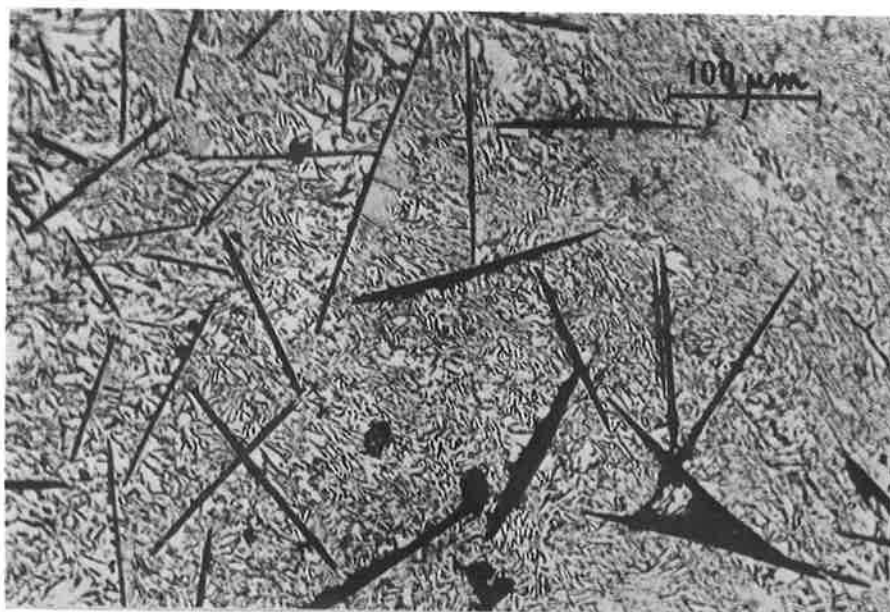
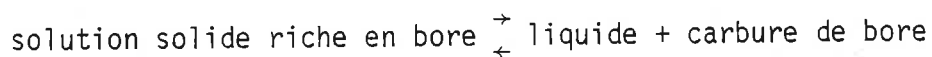


Figure 23e — Aiguilles de graphite pro-eutectiques dans une matrice eutectique :
carbure de bore-graphite (échantillon n°15 - tableau 6) (x200).

microsonde a montré que la phase est homogène et que sa composition comprend moins de 1 atome de carbone % (limite de détection de l'appareil). ELLIOTT a trouvé que le carbure de bore commence à précipiter pour des compositions situées entre 0,1 et 0,2 atome de carbone %, mais il n'a pas donné de conclusions sur la nature du diagramme dans ce domaine [79]. Des études plus récentes ont établi que pour la préparation de bore pur par fusion de zone, le coefficient de distribution du carbone dans le bore, en tant qu'impureté, entre le bore solide et le bore liquide, pour des concentrations relativement faibles en carbone (400 et 1100 ppm en masse [35]), est supérieur à 1 [35, 36, 86, 87].

$$K = \frac{|C| \text{ solide}}{|C| \text{ liquide}} > 1.$$

Ces résultats permettraient d'éliminer l'hypothèse de la présence d'une eutexie dans ce domaine, pour lequel K est inférieur à 1, au profit de l'existence d'une péritexie (avec $K > 1$) (figure 24). La réaction péritectique est alors :



Les résultats d'ELLIOTT situent la composition de cette péritexie (P) entre 0,1 et 0,2 atome de carbone % [79] ; mais des études plus récentes de métallographie et de microdureté d'échantillons de bore pur, ont révélé une phase homogène de bore pour des teneurs en carbone allant jusqu'à 0,37 en poids de carbone% [88], ce qui permet dans ce cas d'évaluer pour la péritexie (P) et la limite de solution solide du carbone dans le bore (A) des teneurs en carbone comprises entre 0,37 et 1 % [84,89].

La présence de cette péritexie est confirmée par un examen approfondi de nos métallographies. Nous pouvons distinguer, sur la figure 23b, une légère "moucheture" dans les grains constituant la phase riche en bore. Cet aspect est dû à un fin dessin qui résulte de la présence de nombreux petits cristaux clairs dont un certain nombre sont situés aux joints des grains. En fait, ces petits cristaux clairs sont constitués de carbure de bore précipité à partir du bore après la solidification. La figure 24c présente le processus de solidification de cet échantillon. Au cours du refroidissement, les cristaux primaires du carbure de bore cristallisent (Solidus S_A-S_P), la matrice étant remplie ensuite par la solution solide riche en bore B (de composition A) formée par la réaction péritectique. Lorsque la dernière goutte de liquide de composition P disparaît le refroidissement de l'échantillon peut se poursuivre. Nos métallographies montrent que la solubilité à l'état solide du carbone dans le bore diminue avec la température, le carbone précipite, au cours du refroidissement, sous forme de fins précipités de carbure de bore à l'intérieur des grains et aux joints des grains de la solution solide riche en bore.

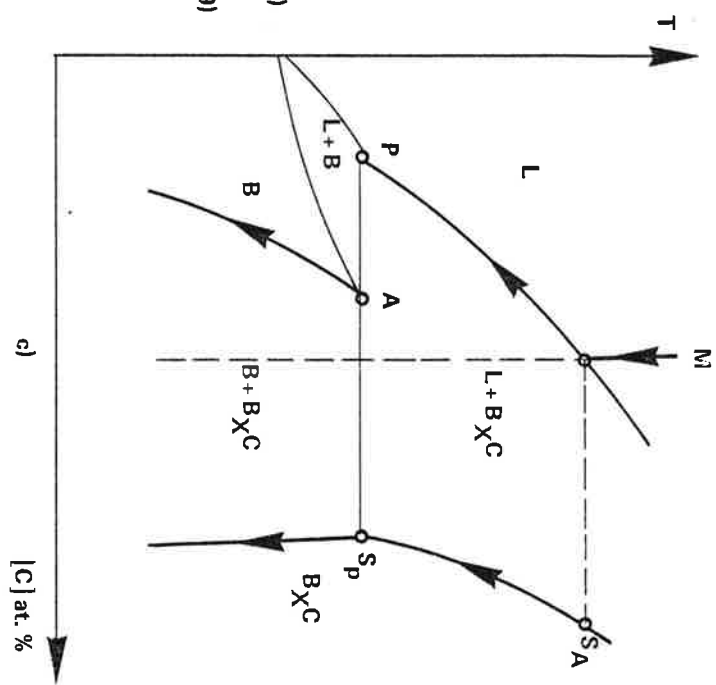
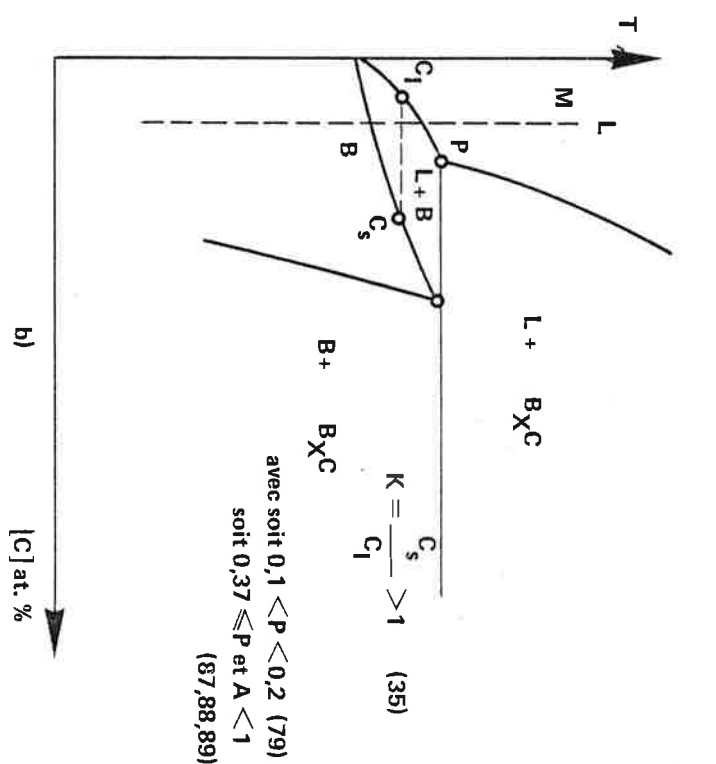
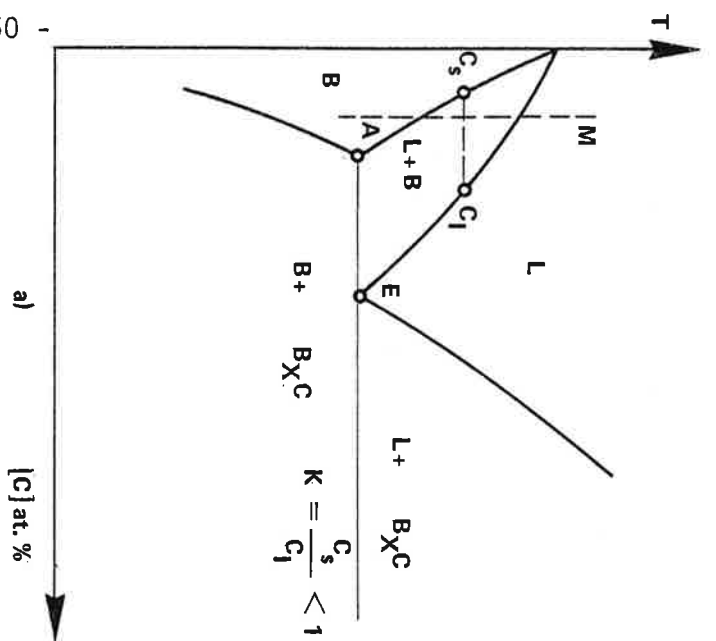


Figure 24 — Établissement du diagramme de phase pour les compositions riches en bore ($M < 9-10$ at C %).

- a) cas d'une eutexie E
 - b) cas d'une péritexie P
 - c) processus proposé pour la solidification de l'échantillon n°1 (tableau 6, figure 23b).
- avec M : composition moyenne de l'échantillon, L : liquide, S : solidus, B : phase riche en bore
 B_{XC} : carbure de bore, C_s , C_L : compositions respectives du solide et du liquide.

La composition du carbure de bore limite riche en bore est assez difficile à déterminer avec exactitude, car l'analyse à la microsonde devient peu précise pour des phases peu étendues (influence de la matrice environnante). Nous pouvons cependant, grâce aux résultats obtenus pour les échantillons 2 et 3 (résultats encadrés dans le tableau 6) situer cette composition entre 9 et 10 atomes de carbone %.

1-1-2 - Echantillons riches en carbone

Pour les composés riches en carbone ($|C| > 20$ at. %), le domaine d'existence de la phase carbure est limité par un eutectique avec du graphite. A l'eutectique l'équilibre est le suivant :

Liquide \rightleftharpoons carbure de bore + graphite.

Les métallographies obtenues dans ce domaine montrent, selon la composition de l'échantillon par rapport à l'eutectique :

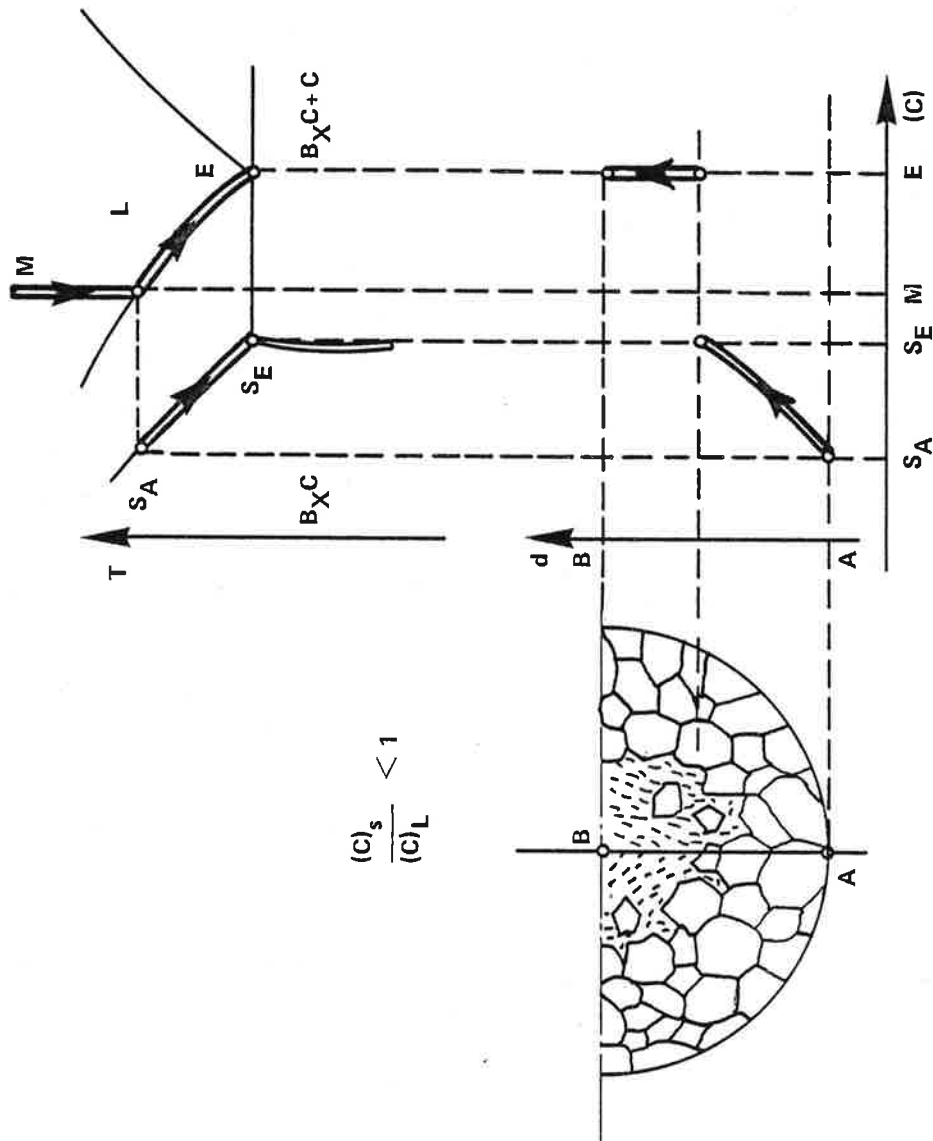
- des cristaux de carbure de bore pro-eutectique (cristallisation primaire) dans une matrice eutectique carbure de bore-graphite (figure 23d). Le processus de cristallisation de tels échantillons est représenté dans la figure 25. La composition moyenne de l'échantillon M est légèrement supérieure à 20 at C%. La partie inférieure de la figure 25 est relative à la composition locale en carbone au cours de la solidification. Celle-ci s'effectue de l'extérieur vers l'intérieur du fait du gradient thermique imposé par le creuset refroidi. La partie supérieure décrit le cheminement dans le diagramme de phases. Au cours de la cristallisation (S_A-S_E), le carbone se concentre dans le liquide ($C_S/C_L < 1$) jusqu'à ce que celui-ci atteigne la composition de l'eutectique E pour lequel nous avons une coprécipitation, sous forme d'eutectique, de graphite et de carbure de bore de composition S_E :

- de grosses aiguilles de graphite pro-eutectique englobées dans l'eutectique carbure de bore-graphite (figure 23e).

L'état de surface des précipités de graphite (figure 26) ne permet pas une analyse précise par la microsonde électronique :

- d'une part de la teneur en bore des aiguilles de graphite ; cependant celle-ci ne dépasse pas 2 atomes de bore % ce qui est en accord avec les travaux de LOWELL [82] et de KATZ [83].

- et d'autre part de la composition globale de l'eutectique carbure de bore-graphite. (cette composition est donnée dans la littérature à 29 [79] et à 26 [81] atomes de carbone %).

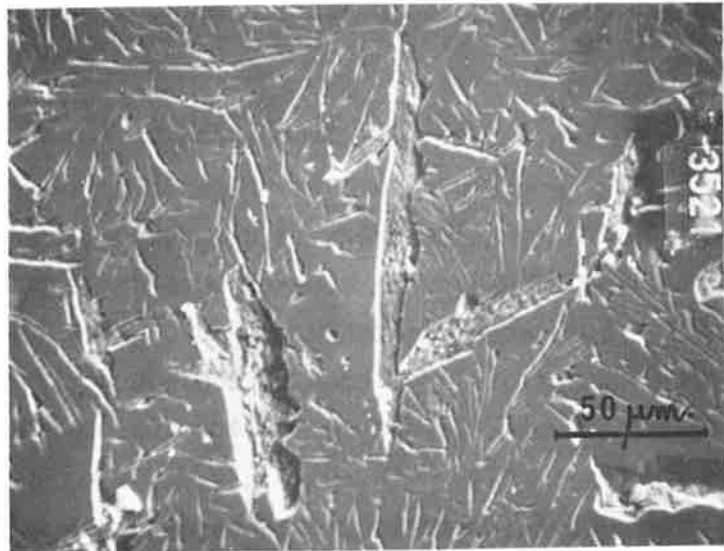


$$\frac{(C)_S}{(C)_L} < 1$$

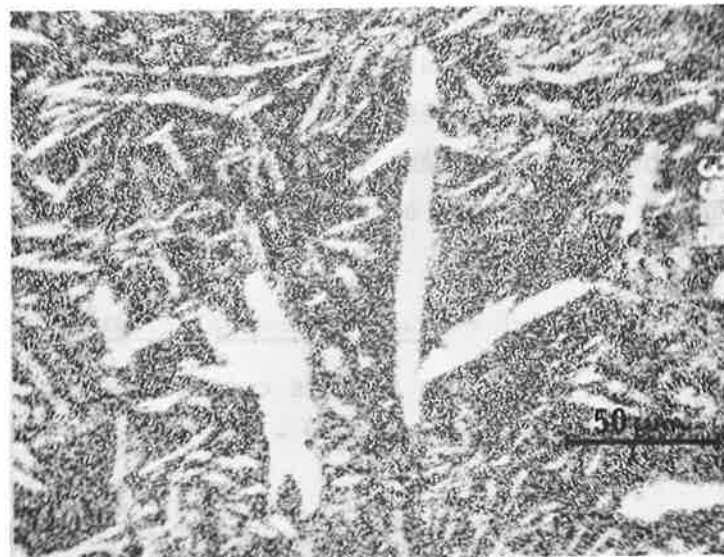
Figure 25 – Établissement du diagramme de phase pour les composés riches en carbone ($20 < M \text{ (at C\%)} < 29$) processus proposé pour la solidification de l'échantillon n°12 (tableau 6, figure 23d).

avec M : composition moyenne de l'échantillon, E : eutectie, L : liquide, S : solide, B_XC : carbure de bore, C : graphite.
C_S, C_L : composition en carbone respective du solide et du liquide.

a) Électrons rétrodiffusés



b) Image X en carbone



c) Image X en bore

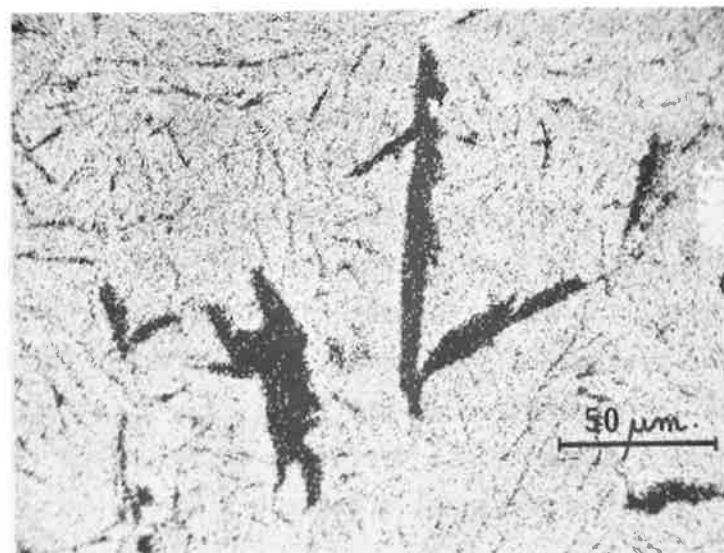


Figure 26 — Observation à la microsonde électronique du graphite pro-eutectique et de l'eutectique carbure de bore graphite.
(échantillon n°17, tableau 6, grandissement x400).

La limite d'existence de la phase carbure de bore, dans ce domaine de concentration, correspond à la composition du carbure de bore eutectique qui est environ 20 atomes de carbone % (valeur déterminée sur les échantillons 10 à 17 où la phase carbure de bore est étendue).

1-1-3 - Echantillons ne comportant que du carbure de bore

Le carbure de bore présente un seul domaine d'homogénéité entre 9-10 et 20 at C%. Cette phase présente une fusion congruente, la composition de ce point particulier du diagramme bore-carbone correspond approximativement au composé " $B_{13}C_2$ " pour lequel la teneur en carbone est de 13,33 at C%. Cette valeur a été déduite des essais n° 3 et 4 du tableau 6 ($12,8 \pm 0,4 \leq |C|$ at C% $< 13,1 \pm 0,9$). Ce résultat est en accord avec le liquidus publié par KIEFFER [81].

Les impuretés présentes dans nos échantillons ne sont pas détectables par la microsonde électronique.

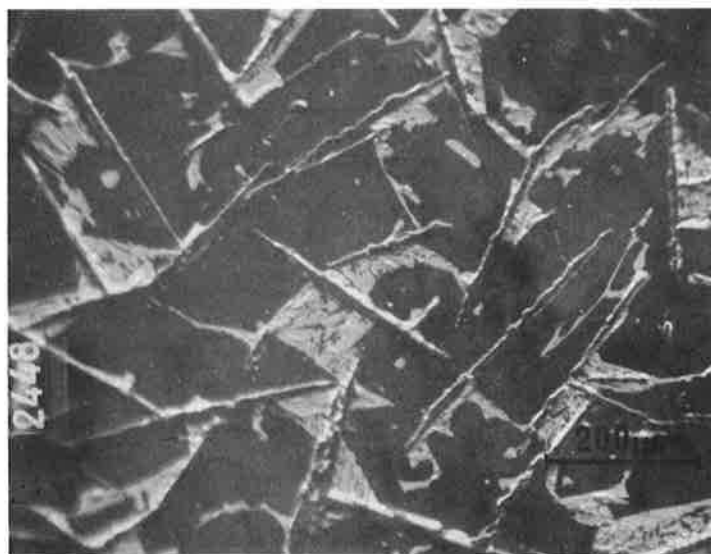
Un essai effectué sur une poudre broyée dans une jarre en carbure de tungstène, donne après fusion un échantillon contenant des quantités importantes de carbure de tungstène (figure 27) (zones claires en électrons secondaires, zones sombres en électrons absorbés).

1-2 - Etude radiocristallographique des échantillons fondus

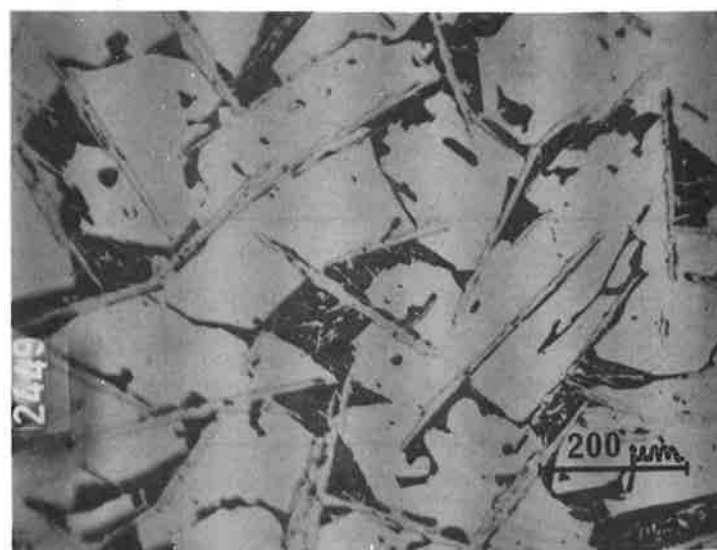
Le carbure de bore cristallise dans le système rhomboédrique et appartient au groupe d'espace $D_3^5d - R\bar{3}m$ [55] (voir § 2, chapitre V).

La diffraction des rayons X, appliquée au système bore-carbone, a été très utilisée pour l'étude de séries d'échantillons répartis dans le domaine d'homogénéité de la phase [90,91,92,93], ou dans des intervalles de concentration en bore et en carbone plus étendus [29,77,79,81,94,95]. Nous avons employé cette technique pour caractériser les différentes phases observées dans nos échantillons.

Nos résultats (Tableau 7, figure 28), confirment l'étude métallographique : le carbure de bore possède un seul domaine d'homogénéité. Les paramètres de la maille cristalline sont exprimés en coordonnées rhomboédriques et hexagonales (le passage d'un système de coordonnées à l'autre est donné dans l'annexe II). Nous constatons que les paramètres de maille a_H , c_H , a_R et α_R diminuent quand la concentration en carbone augmente. La variation du volume de la maille V_R , dans le domaine d'homogénéité de la phase est d'environ 3 %.



a) Électrons secondaires



b) Électrons absorbés

Figure 27 — Fusion au canon à électrons, échantillon broyé dans une jarre en carbure de tungstène (x100).

N° échantillon	composition de la phase carbure de bore (atomes de carbone %)	a _H (Å)	c _H (Å)	a _R (Å)	α _R	V _R (Å ³)
2	10,1 - 11,7	5,672	12,15	5,207	66,00	112,79
3	11,1 - 12,8	5,661	12,15	5,205	65,89	112,42
4	13,1 - 15,2	5,646	12,15	5,199	65,78	111,81
5	17,6 - 19,0	5,624	12,12	5,182	65,73	110,62
10	19,8 - 20,0	5,626	12,12	5,183	65,75	110,70
11	20,0	5,609	12,13	5,181	65,54	110,19
12	19,0 - 20,0	5,605	12,10	5,181	65,51	110,09
14	19,7 - 20,0	5,606	12,14	5,171	65,63	109,74

pour les paramètres de la maille l'indice H correspond à la maille en coordonnées hexagonales
R correspond à la maille en coordonnées rhomboédriques

TABEAU 7 - Etude radiocristallographique de la phase carbure de bore

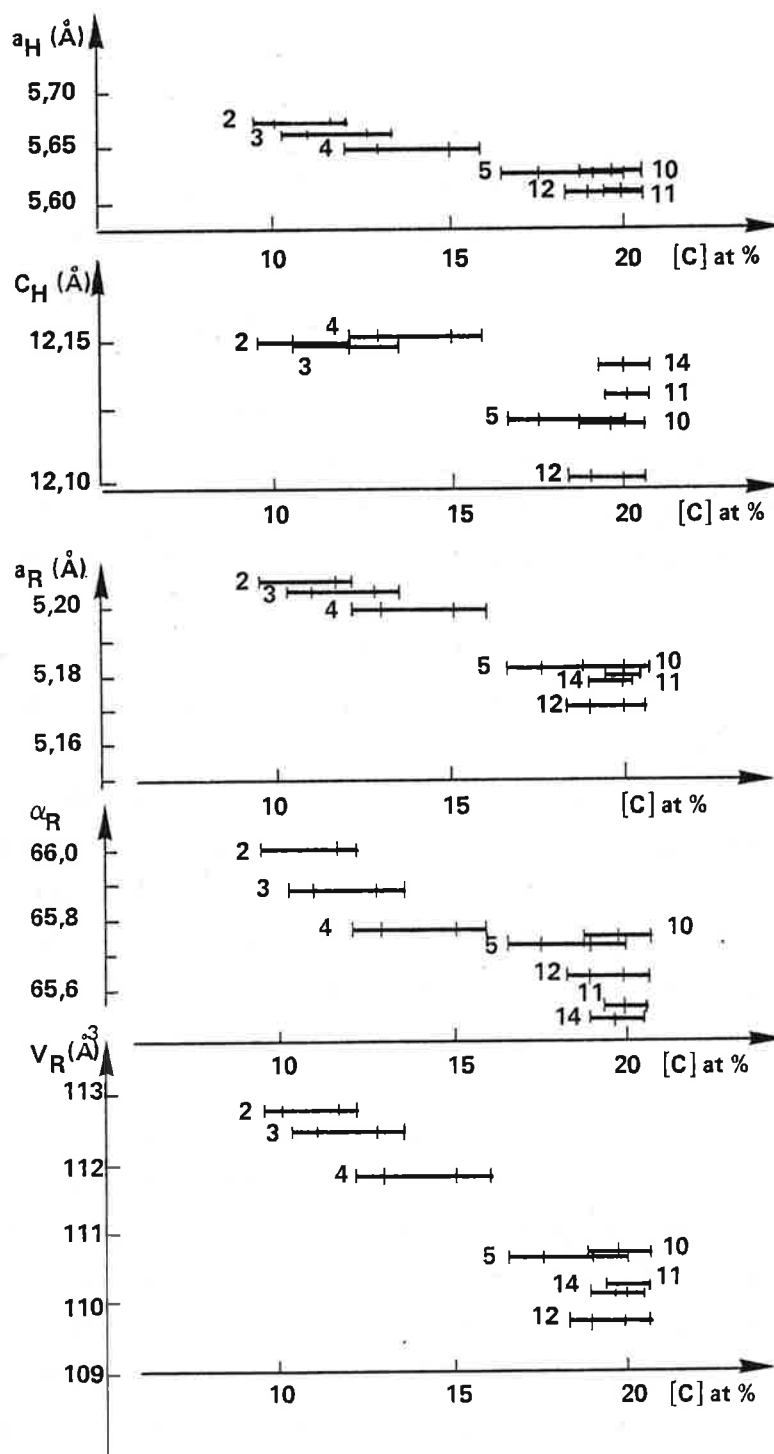


Figure 28 — Paramètres, volume de la maille cristalline du carbure de bore en coordonnées hexagonales et rhomboédriques.

Le mécanisme de dissolution du bore ou du carbone dans la maille n'a pu être étudié du fait de l'imprécision des mesures radiocristallographiques et de l'impossibilité d'effectuer des mesures de densité, car les échantillons obtenus par fusion ne sont pas homogènes et ne sont que partiellement fondus.

Pour les échantillons riches en bore (Tableau 6), les cristaux de carbure de bore sont noyés dans une matrice constituée par du bore rhomboédrique β [54].

Pour les échantillons riches en carbone, les spectres de diffraction X permettent de vérifier que les aiguilles observées sont constituées de graphite [57].

2 - Etude des échantillons comprimés à chaud

Nous avons mis en oeuvre une technique de la métallurgie des poudres : le frittage sous charge, pour obtenir des échantillons de carbure de bore massifs, homogènes, de densité élevée, afin d'étudier les propriétés physicochimiques de ce matériau dans son domaine d'homogénéité et pour compléter l'étude du diagramme de phases.

- Les nombreuses études concernant le frittage naturel du bore et des composés riches en bore tels le carbure de bore (voir références dans [14]) montrent qu'il est très difficile d'obtenir des produits denses par simple frittage. Le carbure de bore possède une faible plasticité, une grande résistance de glissement aux joints de grains et une faible tension superficielle à l'état solide, ce qui bloque le processus du frittage [96]. GRABCHUK et KISLYI [97] ont étudié de façon systématique, sous atmosphère protectrice, les paramètres du frittage du carbure de bore dans un large domaine de concentration : 10,7 - 19,6 at.C%.

- La compression à chaud, du carbure de bore de composition : 20 at C% (" B_4C "), est utilisée industriellement pour préparer directement des objets de formes diverses, ce qui est un avantage appréciable quand on connaît la difficulté que l'on rencontre pour usiner ce produit (rectification avec le diamant). Il y a cependant peu d'études systématiques des différents paramètres du frittage sous charge, les études de JANES [98], de MUNIR [99] et de BEAUVY [53,100] montrent qu'il faut pour obtenir des produits très denses (sous vide ou en atmosphère protectrice) utiliser :

- des poudres fines ($<2\mu m$)
- des hautes températures 2100-2200°C
- des pressions de l'ordre de 30,0 à 40,0 MPa
- un maintien de la charge pendant 15 à 45 minutes.

Le pressage à chaud réactif est possible [102]. D'après BEAUVY [53] la densification obtenue dans ce cas serait plus importante que pour le frittage sous charge de poudre de carbure de bore pour une même température.

Pratiquement, toutes les études signalent une interaction plus ou moins forte entre l'échantillon à fritter et le moule en graphite. Une solution souvent adoptée, pour faciliter le démoulage est de chemiser la matrice en graphite soit :

- avec des feuilles de graphite [101,102]
- avec du carbone pyrolytique [103,104]
- avec du nitrure de bore [53,77,104,105,106].

Certains auteurs (voir références dans [14]) préconisent l'utilisation d'ajouts pour abaisser la température de densification, pour augmenter la résistance à l'oxydation et aux chocs thermiques du matériau, et pour empêcher le grossissement des grains.

La compression à chaud des composés plus riches en bore ($|C| < 20 \text{ at } \%$) est difficile à mettre en oeuvre. La diffusion du carbone du moule dans l'échantillon est très importante : le frittage sous charge du bore pur dans du graphite conduit à des échantillons qui ne contiennent que du carbure de bore [81,105]. Les solutions préconisées pour éviter cette contamination comportent un chemisage de la matrice avec des feuilles de métaux réfractaires tels que le tantale, le molybdène et le tungstène [77,107], ou avec du nitrure de bore [77,105,106]. Ces méthodes ont donné des résultats contradictoires, CHAMPAGNE a obtenu du carbure de bore en comprimant à chaud du bore dans un moule revêtu de nitrure de bore [105], ZHURAVLEV [77] signale une pollution en molybdène de ses échantillons de l'ordre de 1,3 à 1,9 % en poids dans le cas d'un chemisage du moule par une feuille de molybdène.

Nous avons étudié dans un premier temps, le frittage sous charge du bore pur, pour mettre en oeuvre un revêtement qui nous permette de nous affranchir, par la suite, des problèmes de pollution de nos échantillons de carbure de bore par le carbone du moule et des pistons [108]. Ce travail a fait l'objet d'un brevet d'invention [109], les différents revêtements étudiés sont présentés dans la figure 29.

2-1 - Compression à chaud du bore

2-1-1 - Compression à chaud du bore dans une matrice en graphite

Nous avons comprimé à chaud du bore amorphe CERAC (cf. Tableau 1) dans du graphite pour observer la contamination de l'échantillon par le moule et les pistons (poinçons). Les conditions expérimentales sont les suivantes : températures : 1750

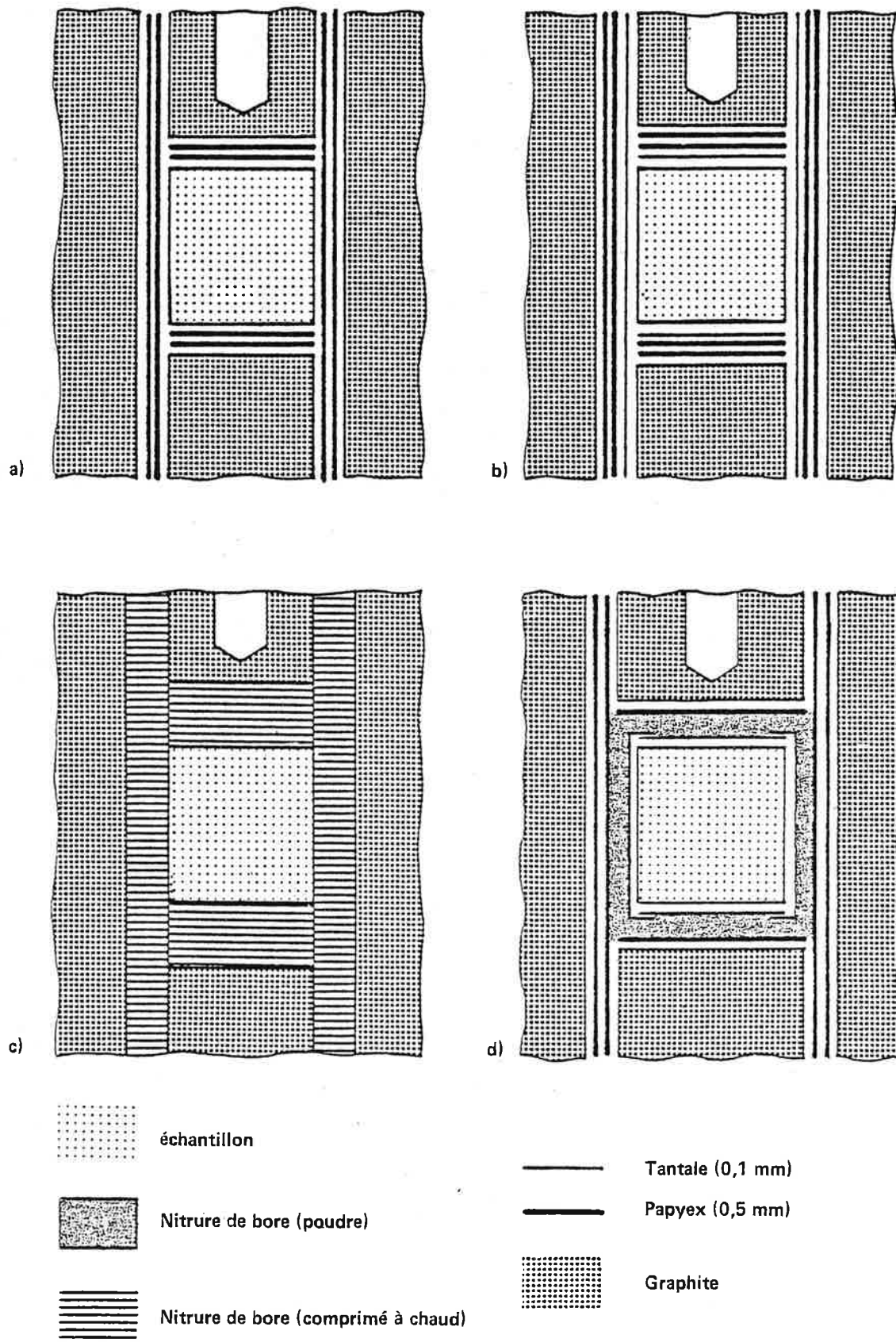


Figure 29 — Revêtements utilisés pour la préparation de nos échantillons :

- a) Graphite et Papyex
- b) Papyex et tantale
- c) Nitrure de bore précomprimé à chaud
- d) Papyex, tantale et nitrure de bore en poudre.

et 1820°C, pression : 32,5 MPa ($\approx 325 \text{ kg.cm}^{-2}$), temps de maintien de la pression : 30 mn. Pour faciliter le démoulage nous avons interposé entre la matrice et l'échantillon deux feuilles de graphite de 0,5 mm d'épaisseur (PAPYEX de provenance "LE CARBONE LORRAINE") (figure 29a). En l'absence d'une telle protection l'échantillon obtenu "colle" à la matrice il devient alors impossible de le démouler sans détruire cette dernière. Les différentes phases présentes dans nos échantillons ont été caractérisées par radiocristallographie et par la microsonde électronique.

Les échantillons obtenus par cette méthode sont caractéristiques de la diffusion d'un système comportant trois phases (figure 30). L'allure de la courbe concentration-pénétration caractérisant la diffusion peut être décrite à partir du diagramme d'équilibre : elle présente une discontinuité à chaque limite de phase.

Au départ nous avons le couple de diffusion "bore-carbone". Le bore va s'enrichir en carbone jusqu'à atteindre la composition C_1 . En raison de la règle des phases la diffusion ne pourra se poursuivre que dans un domaine monophasé [110]. La concentration va passer brusquement de C_1 à C_2 , ce qui entraîne l'apparition du carbure de bore limite riche en bore de composition C_2 . Celui-ci va s'enrichir à son tour en carbone pour atteindre la composition C_3 à partir de laquelle du carbone contenant du bore de composition C_4 va pouvoir précipiter. L'effet KIRKENDALL, résultant de l'interdiffusion du bore et du carbone, a eu comme résultat de déplacer la position de l'interface du côté du bore et de provoquer, dans la partie restante du bore, un supplément de porosité. L'apport de carbone lors de la constitution de la phase carbure ne compense pas le départ du bore, il en résulte une porosité importante dans la phase carbure de bore (figure 30a).

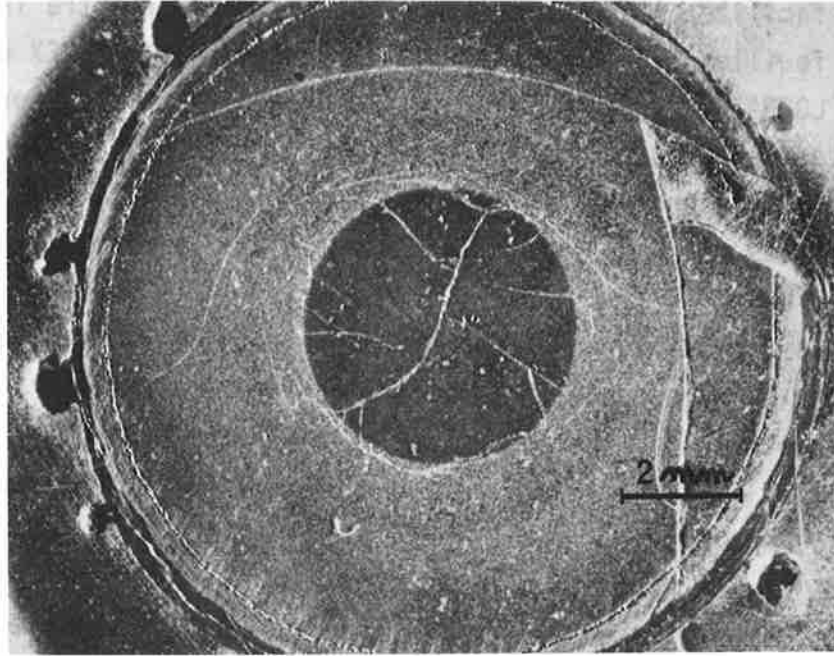
Nous avons observé, en outre, un gonflement de la feuille de graphite (PAPYEX) lors de la formation de la phase carbure à sa surface.

Ces observations nous permettent de confirmer les résultats publiés par KOSSOLAPOVA : "le bore diffuse plus vite dans le carbone que le carbone dans le bore" [111]. En effet les pores sont apparus près de l'interface de KIRKENDALL du côté de l'élément diffusant le plus rapidement (le coefficient de diffusion D_{bore} est supérieur au D_{carbone}).

Le coefficient de diffusion du bore dans le carbone varie selon la loi :

$$D_{\text{bore}} = 3,02. e^{\frac{-28625}{T}}$$

a)



$T_0 = 1750^\circ\text{C}$

Moule
 Feuilles
 } Graphite

Carbure de Bore
 Bore
 isotherme 1750°C

$C_1: < 1 \text{ at. C}\%$
 $C_2: 8,7 \text{ at. C}\%$
 $C_3: 20 \text{ at. C}\%$
 $C_4: > 98 \text{ at. C}\%$

b)

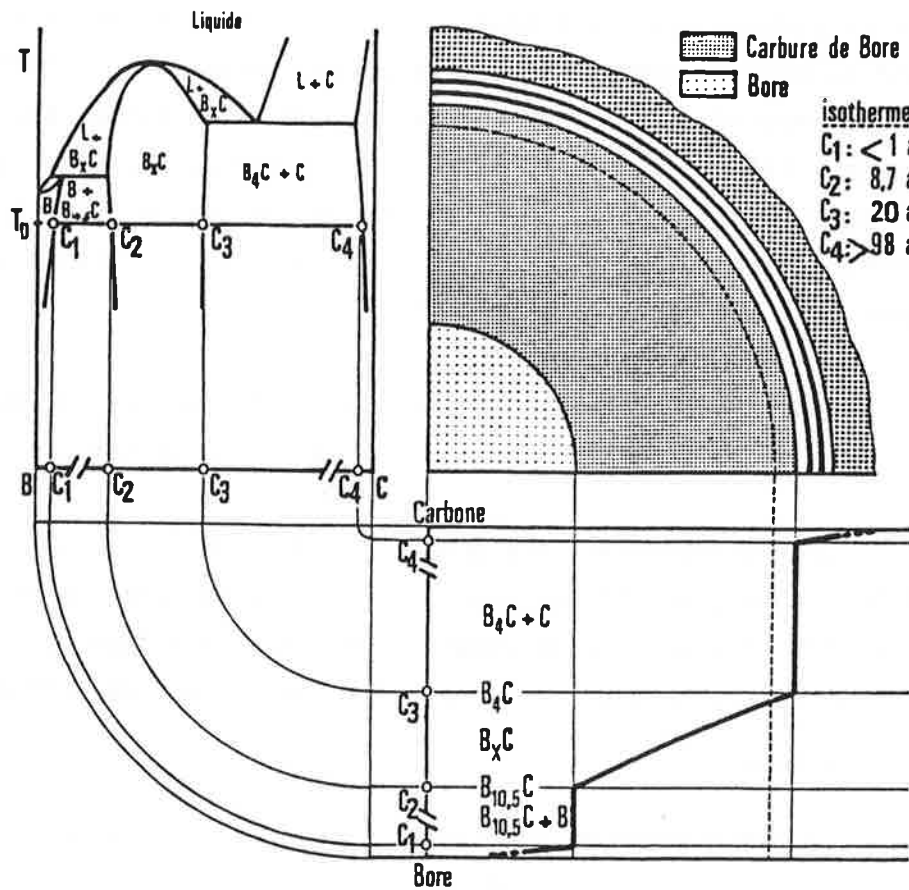


Figure 30 — Compression à chaud du bore dans du graphite (1750°C , $32,5 \text{ MPa}$ pendant 30 mn)

a) métallographie (x8)

b) interdiffusion du bore et du carbone en relation avec le diagramme de phases.

Une estimation qualitative des coefficients de diffusion du bore et du carbone vient d'être proposée dans la phase carbure [130].

L'interdiffusion du bore et du carbone se produit sous pression en milieu fermé, dans le moule en graphite, ce qui entraîne l'apparition de contraintes. Celles-ci sont dues à la formation de la porosité, au changement de volume atomique important et à la différence des coefficients de dilatation. Comme elles ne peuvent pas se relâcher dans la direction de la diffusion, il en résulte, lors du démoulage et du tronçonnage, une libération brusque de ces contraintes et la création de nombreuses fissures en particulier au voisinage de l'interface bore-carbure de bore (figure 30a).

La pression appliquée joue un rôle important sur la diffusion, celle-ci se produit préférentiellement dans un plan perpendiculaire à l'axe de pressage (figure 31a).

KIEFFER [81] n'a pas observé expérimentalement ces phénomènes et n'a obtenu que du carbure de bore. En fait il a utilisé une température de frittage trop élevée : 2000°C très voisine du point de fusion du bore ($2000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$) [35,36,37] et avec un temps de frittage trop long (10 heures).

Les échantillons obtenus par cette méthode sont donc de très mauvaise qualité : ils sont hétérogènes, ils présentent de nombreuses fissures et une porosité résiduelle très importante.

2-1-2 - Compression à chaud dans une matrice revêtue par du tantale

Nous avons utilisé successivement des épaisseurs de 25,50 et 100 μm de tantale en protégeant la matrice comme précédemment avec deux feuilles de PAPYEX de 0,5 mm (figure 29b). Les conditions de mise en forme sont les suivantes : 1800°C ; 32,5 MPa ; pendant 30 mn.

Les échantillons préparés à partir de bore amorphe CERAC (figure 31b) présentent une certaine contamination par le carbone, avec la formation d'une couche de carbure de bore, à la périphérie pouvant atteindre une épaisseur de 0,5 mm à 1 mm pour des chemisages de tantale respectivement d'épaisseur de 100 μm et 25-50 μm . Une fissuration importante de la couche de diffusion, en particulier à l'interface bore-carbure de bore, nous empêche de mesurer, avec précision, l'épaisseur de la couche de carbure de bore formée. Le tantale s'est plissé au cours du retrait de la pastille (figure 31b) et s'est transformé en diborure de tantale (TaB_2) que nous avons caractérisé par diffraction de rayons X. La contamination par le carbone est

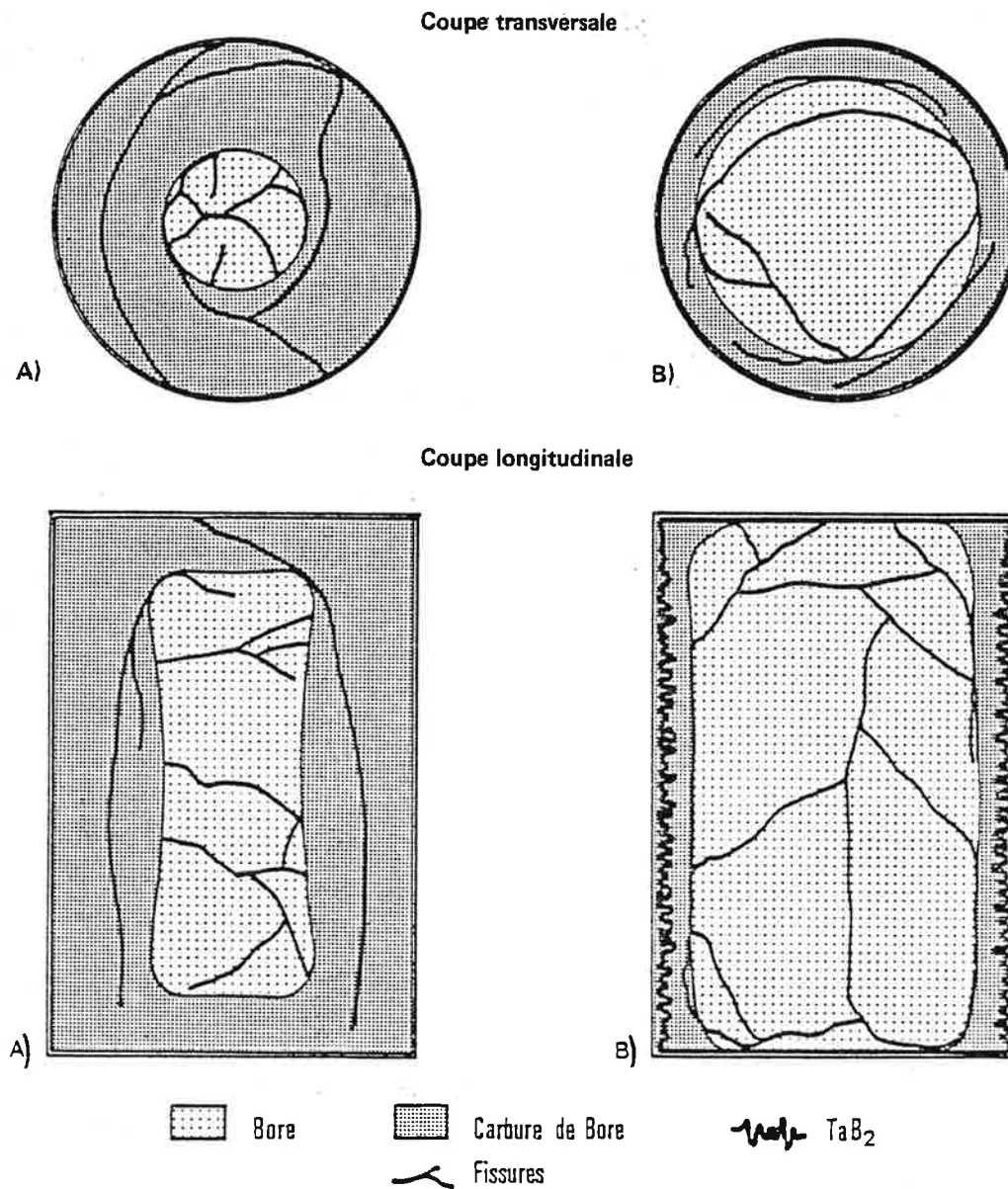


Figure 31 : — Coupes transversales et longitudinales d'échantillons de bore comprimés à chaud ($\times 5,5$).

A) dans du graphite ($1750^{\circ}C$, 32,5 MPa, 30 mn)

B) dans du tantale ($1800^{\circ}C$, 32,5 MPa, 30 mn).

très nettement atténuée par rapport à l'essai précédent. La diffusion paraît se produire préférentiellement dans une direction perpendiculaire à l'axe de pressage (figure 31b).

Le frittage à des températures de l'ordre de 1800°C ne provoque pas de pollution notable du bore par le tantale, malgré la présence d'un eutectique : B-TaB₂, à une température de 1800°C dans le diagramme de phase B-Ta [80].

Pour utiliser les échantillons préparés de cette manière il conviendrait d'opérer une rectification cylindrique pour éliminer les couches de diffusion et récupérer le bore exempt de pollution par le carbone. Cette opération rendue très délicate par la présence de fissures serait coûteuse en main-d'oeuvre et en produit perdu. A titre d'indication pour un diamètre de départ de 12,5 mm on ne peut récupérer qu'un échantillon de 8 à 9 mm de diamètre. La perte volumique en bore serait de l'ordre de 50 % ce qui serait catastrophique pour du bore 10 en vue d'applications nucléaires.

Une analyse radiocristallographique de l'échantillon montre que celui-ci est constitué de bore rhomboédrique β [54]. Les paramètres de mailles mesurés sont : $a_H = 10,932 \text{ \AA}$ et $c_H = 23,945 \text{ \AA}$ en notation hexagonale.

2-1-3 - Compression à chaud dans une matrice revêtue par du nitrure de bore

Il existe de nombreux procédés pour obtenir un revêtement en nitrure de bore, leur coût et leur facilité de mise en oeuvre et d'utilisation peuvent varier beaucoup d'une technique à une autre. La forte anisotropie du nitrure de bore hexagonal, la présence d'un liant, en général de l'anhydride borique (B₂O₃), peuvent jouer sur le type et la nature des produits qui diffusent dans l'échantillon.

Nous avons envisagé plusieurs techniques possibles pour retenir celles qui paraissent les meilleures :

- dépôts à partir d'une dispersion de la poudre dans un liquide volatil (alcool ...) ou dans un aérosol. La tenue de ces revêtements est mauvaise quand ils sont soumis à des efforts mécaniques, lors par exemple du remplissage du moule ou pendant la compression ; il se crée alors de nombreux points de contact entre l'échantillon et le moule en graphite.

- dépôts chimiques en phase vapeur (CVD), (BCl_3 , NH_3 ; 1000°C - 1500°C), qui permettent d'obtenir suivant les conditions opératoires du nitrure de bore amorphe (turbostatique) ou hexagonal (isotrope ou anisotrope).

- utilisation de cylindres ou de plaques massives de nitrure de bore, ou compression à chaud in situ de poudre pour obtenir ces cylindres.

- utilisation directe de poudre de nitrure de bore.

A l'exclusion de la première méthode, qui donne une couche trop fine et de mauvaise qualité, toutes les autres techniques peuvent convenir, tout en présentant chacune des avantages et des inconvénients.

* Revêtement constitué de nitrure de bore massif

Pour préparer le chemisage interne du moule, nous avons utilisé dans un premier temps un tube de nitrure de bore du commerce ("CARBORUNDUM", grade A, diamètre 19,05 mm extérieur, percé intérieurement au diamètre 12,5 mm). Nous avons placé ce tube dans une matrice en graphite et interposé entre chaque piston et le bore à fritter, 1 g de nitrure de bore en poudre ("GREPSI", pureté 99,98 %, granulométrie 0,6 micron) (figure 29c).

Les échantillons obtenus par cette technique présentent une zone de diffusion sur la partie externe (figure 32). L'épaisseur de cette couche est de l'ordre de 0,5 à 1 mm, elle est constituée de B_{12}O_2 (identifiée aux rayons X $|112|$) les paramètres de cette phase sont de : $a_H = 5,399 \pm 0,001 \text{ \AA}$ et $c_H = 12,353 \pm 0,008 \text{ \AA}$.

Une fissuration importante de la pastille se produit lors du relâchement des contraintes, principalement à l'interface B-(B+ B_{12}O_2). Cette contamination par l'oxygène est due à la présence de 5 à 8 % de B_2O_3 utilisé comme liant dans la fabrication des tubes commerciaux de nitrure de bore. Nous n'avons pas observé dans ce cas une contamination de l'échantillon par le carbone du moule.

* Revêtement constitué de nitrure de bore comprimé à chaud

Pour éviter la pollution par l'oxygène nous avons préparé un tube à partir de nitrure de bore pur, par compression à chaud (1900 - 2100°C , 20 MPa, 10 mn) en utilisant un noyau en graphite. L'épaisseur de la paroi du tube obtenu est de 4 mm. La teneur en oxygène est faible car nous n'avons pas utilisé d'anhydride borique comme adjuvant pour améliorer le frittage [131].

Les cylindres en bore préparés par cette technique (1800°C, 32,5 MPa, 30 mn), présentent à leur surface une mince pellicule de sous oxyde de quelques microns d'épaisseur ($a_H = 5,399 \pm 0,001 \text{ \AA}$, $c_H = 12,358 \pm 0,008 \text{ \AA}$). Les échantillons peuvent être facilement décapés, la couche de sous oxyde de bore se décolle spontanément par plaques entières lors du démoulage. La densité du bore obtenu est de 2,30-2,35 g.cm⁻³ soit 98 à 100 % de la densité théorique (2,35 g.cm⁻³ pour le bore rhomboédrique β).

Les métallographies (figure 33) montrent dans le cas de la compression à chaud du bore amorphe (CERAC), de nombreuses inclusions, de diamètre 1 à 2 microns, que l'on a identifié à du bore "tétragonal 2" [113].

L'analyse radiocristallographique de l'échantillon donne pour le bore rhomboédrique β les paramètres suivants :

$$a_H = 10,936 \pm 0,005 \text{ \AA} \text{ et } c_H = 23,313 \pm 0,01 \text{ \AA}.$$

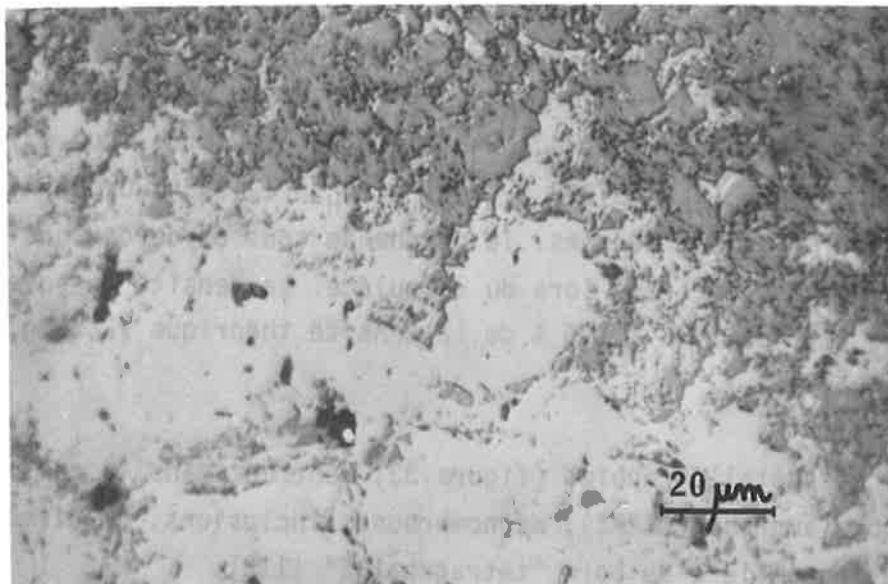
La phase identifiée à du bore "tétragonal 2", mal cristallisée, est due à la présence d'impuretés dans le bore de départ (bore "CERAC" dosé 97,3 poids % de bore ; cf. tableau 1).

Pour améliorer la pureté du bore fritté, nous avons utilisé du bore rhomboédrique alpha préparé au laboratoire [25].

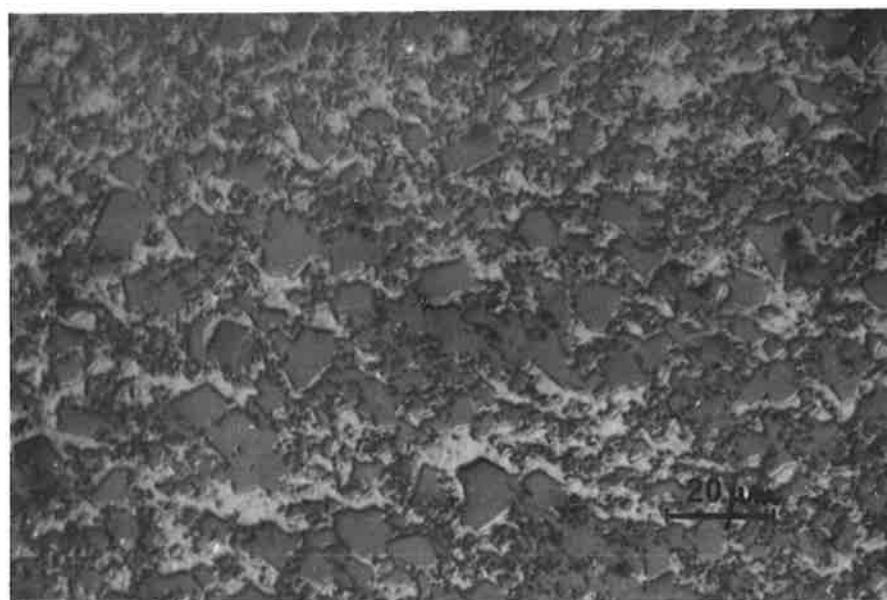
La manipulation de ce produit et le remplissage de la matrice ont été effectués en boîte à gants, sous argon pour éviter sa contamination par l'oxygène et l'azote de l'air.

Ces échantillons comprimés à chaud (1850°C, 32,5 MPa, pendant 30 mn) sont uniquement composés de bore rhomboédrique β . Aucune inclusion ne peut être décelée sur les métallographies. Les paramètres cristallographiques sont proches de ceux publiés dans la littérature (tableau 8). Les impuretés principales sont : le brome, le calcium, le potassium et le phosphore (identifiés par fluorescence X), la densité des échantillons obtenus atteint 2,30 à 2,35 g.cm⁻³ c'est-à-dire 98 à 100 % de la densité théorique.

Le seul inconvénient de cette méthode provient de la durée de vie du revêtement en nitrure de bore : 2 à 4 opérations pour les conditions de frittage suivantes : 1800°C, 32,5 MPa, 30 minutes. Les causes de cette détérioration sont simples :



a)



b)

Figure 32 – Compression à chaud du bore amorphe CERAC (1800°C, 345 MPa, 30 mn) dans du nitrure de bore commercial (CARBORUNDUM grade A).

a) interface $B_{12}O_2 + B_\beta - B_\beta$ (attaque chimique x720)

b) cristaux de $B_{12}O_2$ dans du bore rhombédrique β (zone de diffusion) (attaque chimique x730).

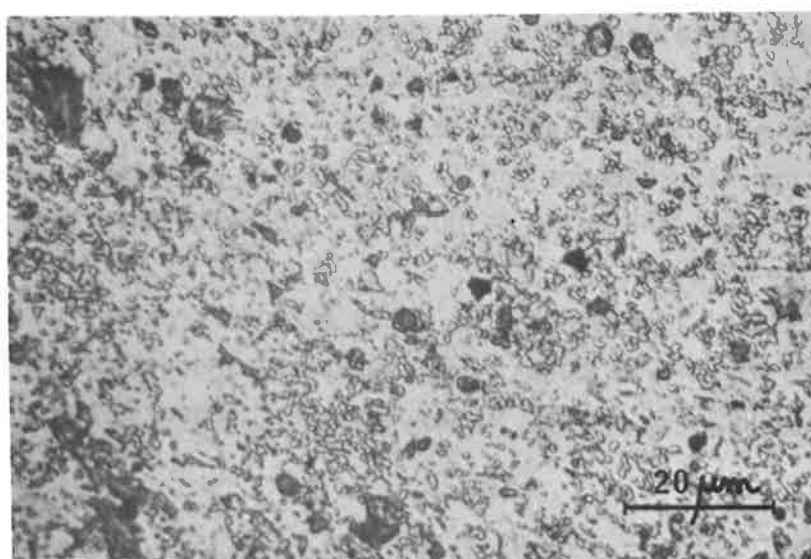


Figure 33 – Compression à chaud du bore amorphe CERAC (1800°C, 32,5 MPa, 30 mn) dans du nitrure de bore (compression à chaud) attaque chimique (x1000).

auteurs	Mode de préparation	paramètres de la maille cristalline		
		a_H Å	c_H Å	V_H Å ³
HOARD (1960) [114]	fusion	10,944	23,811	2469,8
ANDERSSON (1970) [115]	fusion arc	10,9253 ±0,0005	23,8103 ±0,0016	2461,4
HOLCOMBE (1973) [116]	fusion dans BN	10,927 ±0,001	23,71 ±0,01	2451,7
LUNDSTROM (1976) [117]	fusion arc	10,9302 ±0,0003	23,8166 ±0,001	2464,1
nos résultats	B alph. comp. chaud 1850°C	10,942 ±0,004	23,839 ±0,03	2471,6

TABLEAU 8 - Paramètres de la maille du bore rhomboédrique β , données bibliographiques (coordonnées hexagonales, V_H : volume de la maille).

- le revêtement obtenu par compression à chaud (1900-2100°C, 20,0 MPa, 10 minutes) est fragile et d'une densité relativement faible : $1,70 \text{ g.cm}^{-3}$ (75 % de la densité théorique du nitrure de bore : $2,27 \text{ g.cm}^{-3}$ [118]).

- le revêtement a une structure lamellaire le rendant peu résistant lors de la compression, et c'est la cause principale de sa détérioration.

La poudre se présente sous la forme de plaquettes qui ont tendance à s'orienter lors du frittage sous charge, perpendiculairement à l'axe de pressage. Ce fait déjà signalé dans la littérature [118,119,131] a pu être observé par radio-cristallographie (tableau 9, figure 34). Cette orientation des feuilletts de nitrure de bore (voir figure 35) s'oppose à l'expulsion des produits frittés, il se crée des fissures dans ce revêtement. Pendant le frittage, la poudre interposée entre le bore et les pistons a tendance à pénétrer dans ces fissures du fait de l'orientation imposée par la pression (figure 35).

Cet inconvénient peut être atténué en incorporant un peu d'anhydride borique (1 à 3 % en poids) dans le nitrure de bore servant à la confection du revêtement. Une autre solution consisterait à utiliser du nitrure de bore obtenu en phase vapeur (CVD). Celui-ci est adhérent au graphite, dense et pur (moins de 30 ppm d'impuretés). Dans certaines conditions on peut obtenir une orientation préférentielle des lamelles : un nitrure de bore anisotrope, orienté parallèlement à l'axe de la compression aurait pour effet de faciliter le glissement de l'échantillon le long des parois (lors de la compression et surtout du démoulage). La durée de vie du revêtement pourrait être ainsi considérablement allongée.

* Revêtement constitué de tantale et de nitrure de bore (figure 29d)

Cette technique a été utilisée avec succès pour le frittage sous charge du bore rhomboédrique β et du sous-oxyde de bore $B_{12}O_2$ [108,121].

2-2 - Compression à chaud du carbure de bore

Les échantillons ont été préparés à partir de mélanges de poudres de bore amorphe (CERAC), de carbure de bore (QUARTZ et SILICE), de graphite (GRAPHOIL) et de poudres préallliées préparées au laboratoire. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 10. Du point de vue de l'enrichissement en carbone des échantillons, les résultats, selon le mode de revêtement utilisé, sont comparables à ceux obtenus pour le bore.

H K L	I/I ₀ ₁₂₀ littérature	I/I ₀ \perp	I/I ₀ //	I/I ₀ broyé
002	100	100,0	80,1	100,0
100	15	0,2	100,0	4,8
101	6	0,1	15,7	1,5
102	13	0,2	8,7	2,0
004	6	3,8	2,7	2,8
103	1	—	—	—
104	3	0,1	—	0,4
110	6	0,1	22,9	1,1
$a_H = 2,504 \text{ \AA}$ $c_H = 6,661 \text{ \AA}$ $V_H = 36,169 \text{ \AA}^3$		$a_H = 2,509 \text{ \AA}$ $c_H = 6,675 \text{ \AA}$ $V_H = 36,390 \text{ \AA}^3$		

TABEAU 9 : Intensité relative des raies du spectre de diffraction des rayons X du nitrure de bore montrant l'anisotropie du produit comprimé à chaud.

- direction perpendiculaire à l'axe de compression : \perp
- direction parallèle à l'axe de compression : //

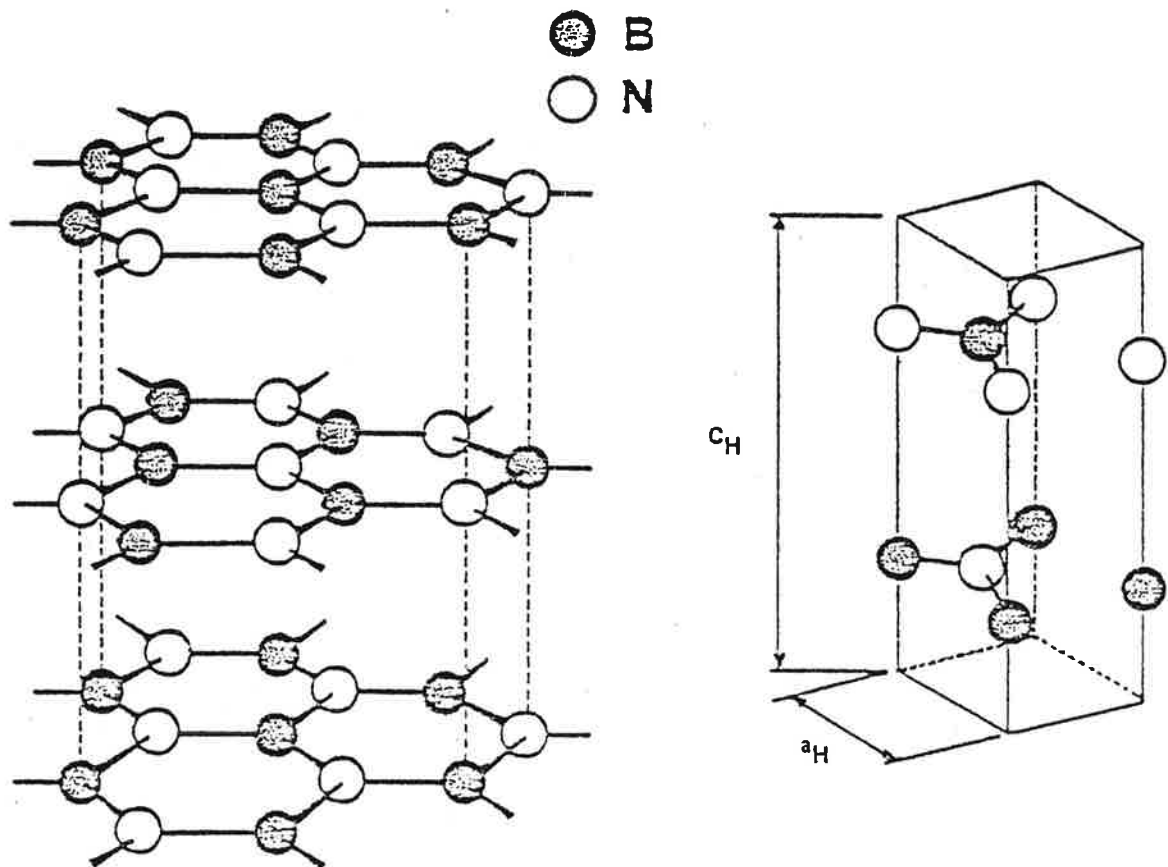


Figure 34 – Structure cristalline du nitrure de bore hexagonal.

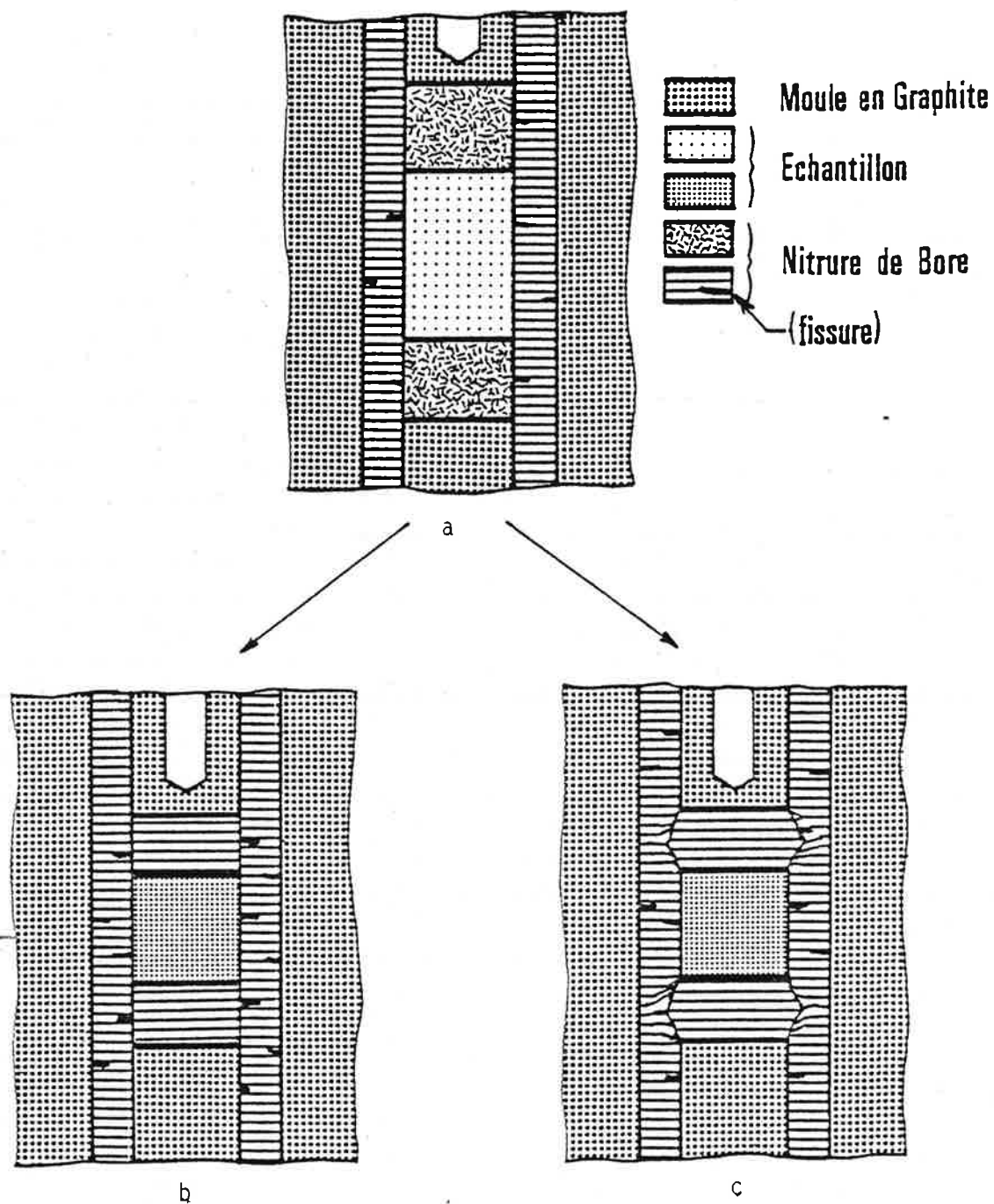


Figure 35 — Orientation des feuillets de nitrure de bore comprimé à chaud.

- a) ensemble : matrice, piston, échantillon avant le frittage.
- b) frittage sans destruction du revêtement.
- c) frittage entraînant la destruction du revêtement.

Echantillon n°	Revêtement	Préparation			Composition moyenne C at%	Observations (après frittage)		Paramètres de maille du carbure de bore		
		T (°C)	P (MPa)	t (mn)		densité apparente (g cm ⁻³)	phases en présence	a _H (Å)	c _H (Å)	V _R (Å ³)
1	BN	1816	40,0	30	≈ 4	< 2,20	B + B _x C	5,655	12,193	112,56
2	BN	1800	32,5	30	≈ 5	—	B + B _x C	5,648	12,197	112,30
3	BN	1800	32,5	30	≈ 6	< 2,20	B + B _x C	5,649	12,191	112,32
4	BN	1816	32,5	30	≈ 7	< 2,20	B + B _x C	5,649	12,218	112,55
5	BN	1950	32,5	30	≈ 7	—	B + B _x C	5,647	12,198	112,30
6 ^c	BN	1800	32,5	30	7,4	< 2,20	B + B _x C	5,651	12,196	112,44
7 [*]	BN	1800	32,5	60	8,9	—	B _x C	5,649	12,202	112,39
8 [*]	BN	1800	32,5	60	9,6	< 2,20	B _x C	5,646	12,195	112,23
9 [*]	BN	1816	32,5	60	9,7	—	B _x C	5,643	12,207	112,21
10 [*]	BN	2100	32,5	60	11,1	2,375	B _x C	5,636	12,199	111,86
11 ^c	BN	1800	32,5	30	11,2	< 2,20	B _x C	5,634	12,208	111,86
12 [*]	BN	2100	32,5	15	11,5	2,376	B _x C	5,631	12,213	111,78
13 [*]	BN	2200	32,5	60	11,5	2,348	B _x C	5,633	12,203	111,77
14 [*]	BN	2016	32,5	30	11,6	2,325	B _x C	5,628	12,219	111,74
15 [*]	BN	2100	32,5	60	11,7	2,258	B _x C	5,630	12,210	111,72
16 [*]	BN	1800	32,5	30	11,8	< 2,20	B _x C	5,630	12,208	111,70
17 ^a	BN	2100	32,5	30	11,8	2,415	B _x C	5,631	12,196	111,63
α 18 [*]	BN	2016	32,5	60	12,3	2,480	B _x C	5,627	12,209	111,59
19 [*]	BN	2000	32,5	30	12,3	2,464	B _x C	5,628	12,205	111,58
20 [*]	BN	1800	40,0	35	12,8	—	B _x C	5,625	12,203	111,46
21 ^m	BN	2100	32,5	30	12,8	2,362	B _x C	5,626	12,202	111,49
22 [*]	Ta	2075	40,0	30	13,0	2,450	B _x C	5,629	12,182	111,42
23 [*]	Ta	1800	40,0	16	13,4	—	B _x C	5,625	12,186	111,31
24 ^c	BN	2100	32,5	60	13,4	2,490	B _x C	5,625	12,186	111,32
25 [*]	BN	2100	32,5	120	14,4	2,437	B _x C	5,617	12,196	111,07
26 [*]	BN	2100	32,5	30	14,7	2,496	B _x C	5,616	12,191	111,00
27 [*]	BN	2016	32,5	30	14,8	—	B _x C	5,616	12,190	110,98
28 ^c	BN	2050	32,5	60	16,2	—	B _x C	5,616	12,153	110,66
29 [*]	Ta	2075	40	50	16,3	2,481	B _x C	5,615	12,156	110,63
30 [*]	Ta	2200	40	30	16,6	2,390	B _x C	5,615	12,146	110,56
31 [*]	Ta	2015	40	40	16,8	—	B _x C	5,615	12,141	110,51
32 ^m	Ta	2000	40	40	16,8	2,498	B _x C	5,614	12,146	110,49
33 [*]	BN	2100	32,5	60	17,0	2,477	B _x C	5,613	12,144	110,45
34 ^m	Ta	2050	40	30	17,4	2,511	B _x C	5,612	12,135	110,34
35 [*]	C	2100	40	20	17,8	2,399	B _x C	5,614	12,123	110,28
36 [*]	BN	2100	32,5	60	17,9	—	B _x C	5,610	12,135	110,25
37 [*]	C	2100	32,5	30	17,9	2,501	B _x C	5,611	12,133	110,25
38 [*]	Ta	2100	40	35	18,0	2,51	B _x C	5,609	12,136	110,22
39 [*]	Ta	2055	40	30	18,1	2,188	B _x C	5,611	12,126	110,19
40 [*]	Ta	2100	40	30	19,3	—	B _x C	5,608	12,108	109,92
41 [*]	Ta	2000	40	40	19,4	2,512	B _x C	5,609	12,101	109,90
42 [*]	Ta	2100	32,5	60	19,4	2,511	B _x C	5,607	12,106	109,88
α 43 ^{c-m}	Ta	2055	40	30	19,8 ^c -20,3 ^m	2,521	B _x C	5,608	12,092	109,77
α 44 [*]	Ta	2100	40	30	19,9	2,521	B _x C	5,605	12,102	109,77
α 45 [*]	Ta	2100	40	50	20,0	—	B _x C	5,606	12,096	109,75
46 ^m	Ta	2000	40	30	20,3	2,511	B _x C + C	5,608	12,091	109,75
47 ^m	C	—	—	—	21,7	2,468	B _x C + C	5,607	12,088	109,70
48 ^c	C	2000	40	30	22,6	2,504	B _x C + C	5,611	12,102	109,98
49 ^c	C	2000	40	30	22,8	2,499	B _x C + C	5,609	12,099	109,88
50 ^c	C	2016	40	30	24,5	2,497	B _x C + C	5,608	12,100	109,85
51 ^c	C	2000	40	30	25,0	2,491	B _x C + C	5,609	12,100	109,89
52	C	2000	32,5	60	≈ 60	2,276	B _x C + C	5,607	12,095	109,77

TABLEAU 10 - Compression à chaud d'échantillons à base de bore et de carbone (4 à 50 at%).

LEGENDE du TABLEAU 10

L'échantillon n° 47 provient de la société QUARTZ et SILICE

échantillons préparés à partir de poudres préallliées

échantillon analysé - par analyse chimique : c

- par analyse à la microsonde électronique : m

- par analyse par activation : a

* teneur déduite de la droite : $V_R = 114,5159 - 0,2385 |C|_{at\%}$

(voir § 2-3-4, chapitre II).

Revêtements : BN : nitrure de bore - Ta : tantale - C : graphite

2-2-1 - Compression à chaud dans une matrice en graphite (fig. 29a)

Dans le graphite, les composés riches en bore (mélanges de carbure de bore B_4C et de bore amorphe) s'enrichissent rapidement en carbone pour donner au bout d'un temps relativement bref le carbure " B_4C " qui est le composé saturé en carbone (cf. chap. II § 1-2-3). Un échantillon traité à $2100^\circ C$ pendant 20 minutes (échantillon n° 35, tableau 10) voit sa composition passer de 9,2 à 17,8 at.C%, ce qui représente un enrichissement de 0,52 atome de carbone par minute pour 100 atomes de départ. Cette méthode n'est pas adaptée à la préparation d'échantillons en carbure de bore riche en bore.

2-2-2 - Compression à chaud dans une matrice revêtue de tantale
(figure 29b).

- Interdiffusion du bore et du carbone

Dans une matrice en graphite revêtue d'une feuille de 50 μm de tantale, la teneur en carbone augmente au cours du temps de mise en forme. Le tableau 11 présente quelques exemples. L'enrichissement en carbone pour une même température dépend de la teneur initiale, il est toutefois beaucoup plus lent que celui observé dans une matrice en graphite non revêtu.

Echantillon n° (voir tableau 10)	Traitement		Composition at.C%		enrichissement atC x mn ⁻¹ (pour 100 atomes)
	T°C	T _{mn}	initiale	finale	
32	2000	40	13,6	16,8	0,10
39	2055	30	12,0	18,1	0,25
43	2055	30	19,0	≈ 20,0	0,04
22	2075	30	8,6	13,0	0,17
29	2075	50	12,0	16,3	0,10
38	2100	35	13,6	18,0	0,15
40	2100	30	18,0	19,3	0,05
30	2200	30	13,4	16,6	0,13

TABLEAU 11 : Enrichissement en carbone d'échantillons de carbure de bore comprimés à chaud dans une matrice en graphite.

- Le bore de l'échantillon diffuse dans le revêtement en tantale et transforme celui-ci en diborure de tantale : TaB₂. Cette phase a été caractérisée par la microsonde électronique et par diffraction des rayons X.

- Le carbone de la matrice en graphite diffuse à travers le revêtement et vient augmenter la teneur en carbone initiale de l'échantillon. Des profils effectués à la microsonde électronique en utilisant la raie K_α du bore et du carbone montrent que les teneurs respectives de ces éléments, après compression à chaud, sont constantes dans l'échantillon. Nous n'avons pas observé de gradient de concentration en bore ou en carbone au voisinage de l'interface B_xC - TaB₂.

- diffusion du tantale

La figure 36 présente, pour un échantillon comprimé à chaud à 2075°C (n° 22 tableau 10), l'interface carbure de bore (phase sombre) - revêtement en tantale (phase claire). Des inclusions claires, constituées de diborure de tantale TaB₂, sont visibles dans les joints des grains du carbure de bore (figure 36b). La figure 37 présente l'examen de cette phase TaB₂ à la microsonde électronique (image X en tantale : raie TaL_{α1}). Nous avons observé de telles inclusions jusqu'à une distance de 2 mm du bord de l'échantillon. La diffusion du tantale s'effectue presque uniquement aux joints de grains (figure 37). L'examen d'un profil par la microsonde électronique en utilisant la raie L_{α1} du tantale montre que nous n'avons pas de gradient de concentration en tantale à l'intérieur d'un grain de carbure de bore situé à l'interface : B_xC-TaB₂ (figure 38).

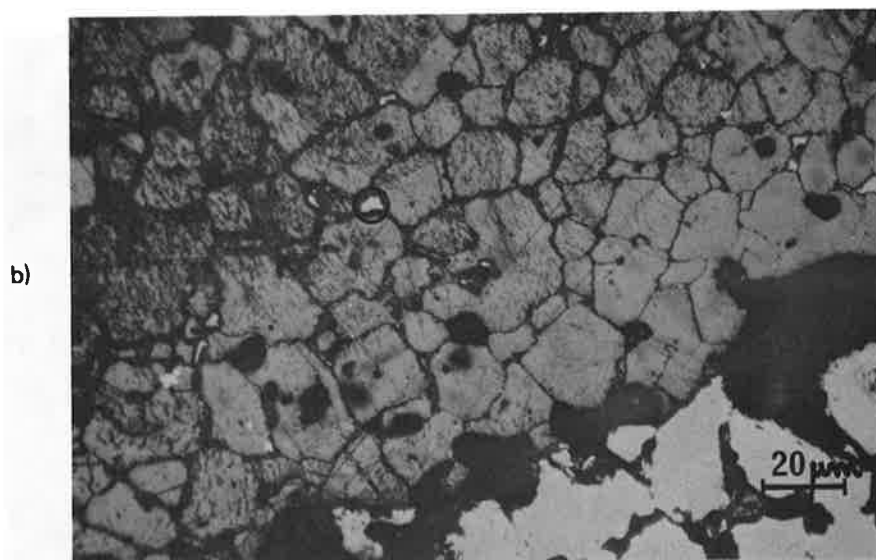
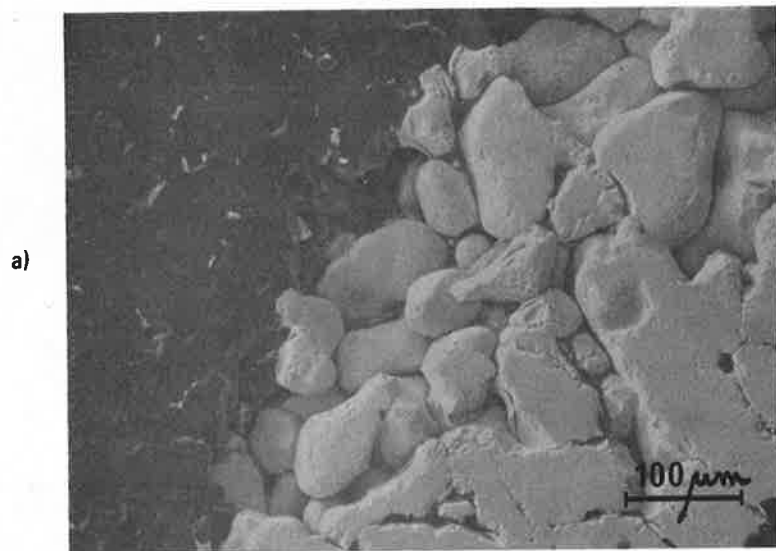


Figure 36 – Interface revêtement en tantale (phase claire) - échantillon (phase sombre)

a) examen au microscope électronique à balayage (après polissage) (x150)

b) examen micrographique après attaque électrolytique (x530)



exemple d'inclusion claire.

(échantillon n°22, tableau 10)



a)



b)

Figure 37 : - Compression à chaud dans du tantale (échantillon n°22, tableau 10) ($\times 900$).
a) inclusions claires dans l'échantillon
b) image X en tantale (T_a Lo_i)

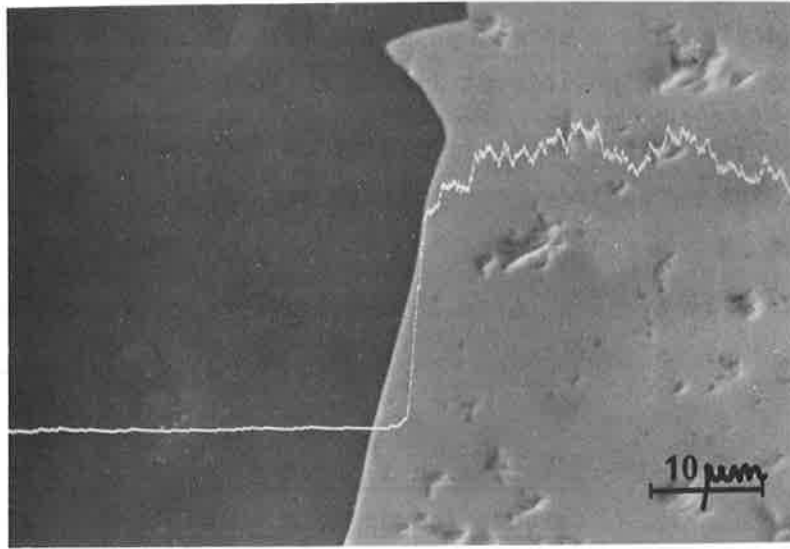


Figure 38 — Profil en tantale (raie $L\alpha_1$) à l'interface : carbure de bore - diborure de tantale (x1500)

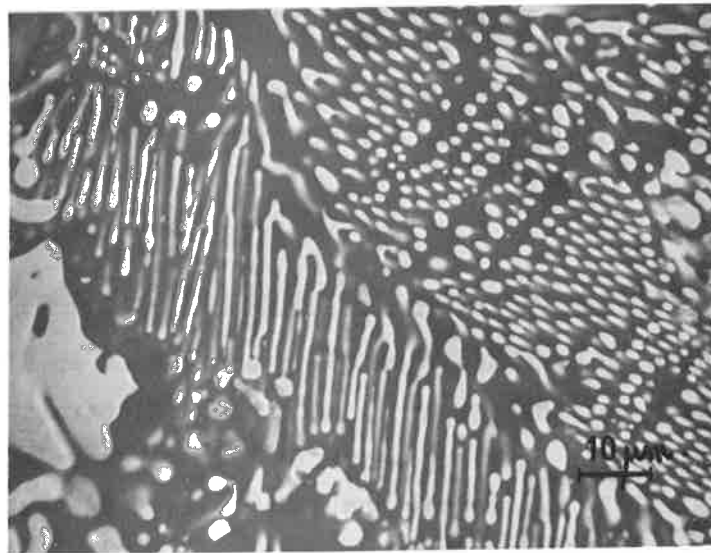


Figure 39 — Résultat de l'interaction carbure de bore-tantale ($T \sim 2200^\circ\text{C}$) (x900).
(phase claire : $T_a B_2$, phase sombre : carbure de bore).

Pour des températures supérieures à 2200°C nous obtenons une fusion de nos échantillons avec formation d'un "eutectique B_xC-TaB_2 " (figure 39).

La compression à chaud du carbure de bore dans une matrice en graphite revêtue de tantale doit s'effectuer à des températures voisines de 2000°C. Cette méthode ne présente qu'un intérêt limité du fait :

- de l'enrichissement important de l'échantillon en carbone et de la grande difficulté rencontrée pour obtenir des composés très riches en bore de densité élevée.
- de l'importante perte de matière consécutive au décapage des échantillons pour éliminer le tantale.

2-2-3 - Compression à chaud dans une matrice revêtue de nitrure de bore (comprimé à chaud, figure 29c)

Cette méthode donne d'excellents résultats. Nous avons préparé des échantillons dans un domaine de composition allant de 0 à 20 at.C%. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 10.

Au cours de la compression à chaud, la teneur en carbone n'a pas augmenté de façon décelable, nous avons cependant constaté une perte de 3 à 5 % de la masse initiale de nos échantillons due à l'évaporation des principales impuretés (cf. chapitre I - § 1-2-3).

2-3 - Etude des échantillons comprimés à chaud

L'examen au microscope métallographique et au microscope à balayage, la caractérisation des phases par la microsonde électronique, par diffraction des rayons X et par analyse chimique permettent comme dans le cas précédent (cf. chapitre II - § 1-1) de classer nos échantillons en plusieurs catégories (tableau 10) selon qu'ils contiennent :

- une phase riche en bore et du carbure de bore
- du carbure de bore monphasé
- du carbure de bore et du graphite.

2-3-1 - Echantillons riches en bore : détermination du carbure de bore limite riche en bore |122|

- étude métallographique

Pour les échantillons riches en bore ($|C| < 9$ at.C%), les métallographies

obtenues (figure 40, échantillon n° 5, tableau 10) ressemblent à celles que nous avons exposées pour les échantillons fondus (cf. chapitre II, § 1-1-1), elles montrent une phase carbure de bore englobée dans une matrice constituée de bore rhomboédrique β . On peut noter cependant que le carbure de bore présente des cristaux beaucoup plus irréguliers que dans le cas des échantillons fondus.

- étude radiocristallographique

Les paramètres des mailles cristallines mesurés pour ces deux phases, dans le cas d'un échantillon préparé à 1800°C (échantillon n° 6, tableau 10) sont reportés dans le tableau 12.

Bore rhomboédrique β saturé en carbone	Carbure de bore limite riche en bore	
$a_H = 10,929 \text{ Å}$	$a_H = 5,651 \text{ Å}$	$a_R = 5,213 \text{ Å}$
$c_H = 23,921 \text{ Å}$	$c_H = 12,196 \text{ Å}$	$\alpha_R = 65,650$
$V_H = 2474,40 \text{ Å}^3$	$V_H = 337,29 \text{ Å}^3$	$V_R = 112,43 \text{ Å}^3$

TABLEAU 12 - Paramètres des mailles cristallines des phases observées dans un échantillon riche en bore (échantillon n° 6, tableau 10).

(R : maille rhomboédrique, H : maille hexagonale, voir annexe II).

Les valeurs trouvées sont très voisines de celles qui ont été publiées antérieurement pour le bore pur (tableau 8) et pour des carbures de bore riches en bore obtenus selon différents procédés (tableau 13).

Composition C at.C%	Moyen d'obtention	Paramètres de la maille cristalline			Références
		a_H (Å)	c_H (Å)	V_R (Å ³)	
9,72 (B _{9,28} C)	fusion	5,6720 (1)	12,1428 (2)	112,733 (6)	94
10,18 (B _{8,8} C)	compression à chaud	5,630	12,165	111,311	123
9-10 (B ₉₋₁₀ C)	fusion	5,672	12,150	112,79	ce travail (tableau 7)

TABLEAU 13 - Paramètres de la maille cristalline du carbure de bore limite riche en bore : valeurs de la littérature.

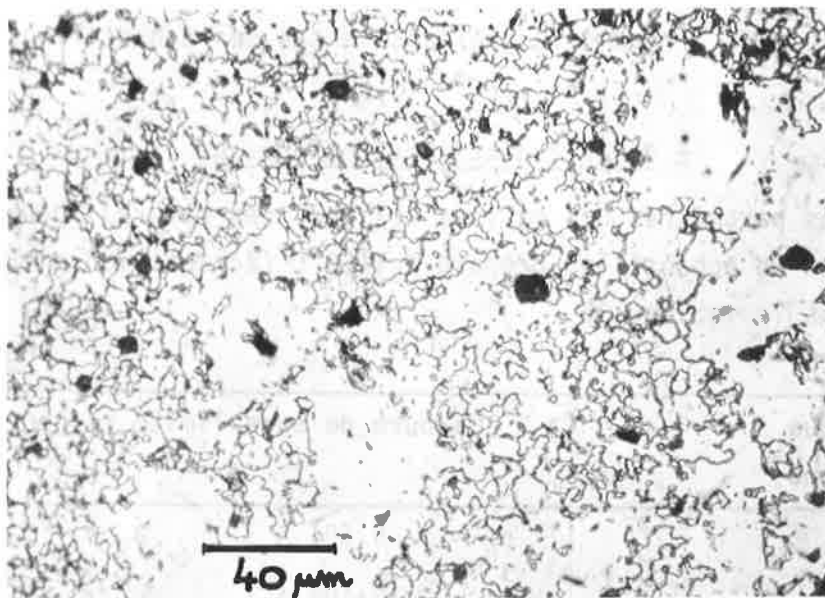


Figure 40 — Phase carbure de bore englobée dans une matrice constituée de bore rhombédrique β (échantillon n°5 - tableau 10)(attaque chimique x440).

La teneur du carbure de bore limite riche en bore a été déterminée à partir d'échantillons comprimés à chaud à 1800°C dans une matrice revêtue de nitrure de bore.

Nous avons reporté, sur la figure 41, les paramètres de la maille cristalline (en notation hexagonale) et le volume de la maille élémentaire (maille rhomboédrique) relatifs au carbure de bore, en fonction de la teneur globale en carbone des échantillons (échantillons n° 1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9, 11, 16, 20 et 23, intervalle étudié : 0-13,4 at.C%, tableau 10).

La teneur du carbure de bore limite riche en bore correspond à la brisure observée pour les courbes $a_H = f|C|$ et $V_R = f|C|$. Le paramètre c_H ne varie pas, aux erreurs expérimentales près, dans l'intervalle de composition considéré.

La valeur de la composition de ce composé limite a été calculée à partir de la valeur moyenne des résultats observés pour les échantillons 1, 2, 3, 4 et 6 (tableau 10) : $a_H = 5,650 \text{ Å}$ et $V_R = 112,44 \text{ Å}^3$ et des regressions linéaires effectuées sur les résultats obtenus pour les échantillons de composition supérieure à 8 at.C% (n° 7, 8, 9, 11, 16 et 20, tableau 10) :

$$* |C|_{\text{at.C\%}} = 967,30 - 169,67 a_H (\text{Å}) \quad (r = - 0,987)$$

$$* |C|_{\text{at.C\%}} = 475,99 - 4,16 V_R (\text{Å}^3) \quad (r = - 0,999)$$

$$* 8,9 \leq |C|_{\text{at.\%}} \leq 13,4$$

La teneur limite en carbone du carbure de bore riche en bore est de l'ordre de 8,7 at.C%.

- Méthode d'addition généralisée

Nous avons broyé un échantillon contenant 8,15 poids % de carbone (7,4 at.C%) (échantillon n° 6, tableau 10), puis nous avons procédé à des ajouts de 0,9 ; 1,5 ; 4,96 ; 8,01 % en poids de bore rhomboédrique β préparé dans les mêmes conditions (comprimé à chaud à 1800°C pendant 30 mn sous 32,5 MPa, puis broyé).

La mesure par diffraction de rayons X ($\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ Å}$) de la surface des pics correspondant aux raies $d_{hkl} = 5,06 \text{ Å}$ pour le bore β ($hkl = 104$), $d_{hkl} = 2,39 \text{ Å}$ ($hkl = 021$) et $d_{hkl} = 2,58 \text{ Å}$ ($hkl = 104$), pour le carbure de bore, montre que l'échantillon initial contenait 11,24 - 12,23 % en poids de bore libre (figure 42).

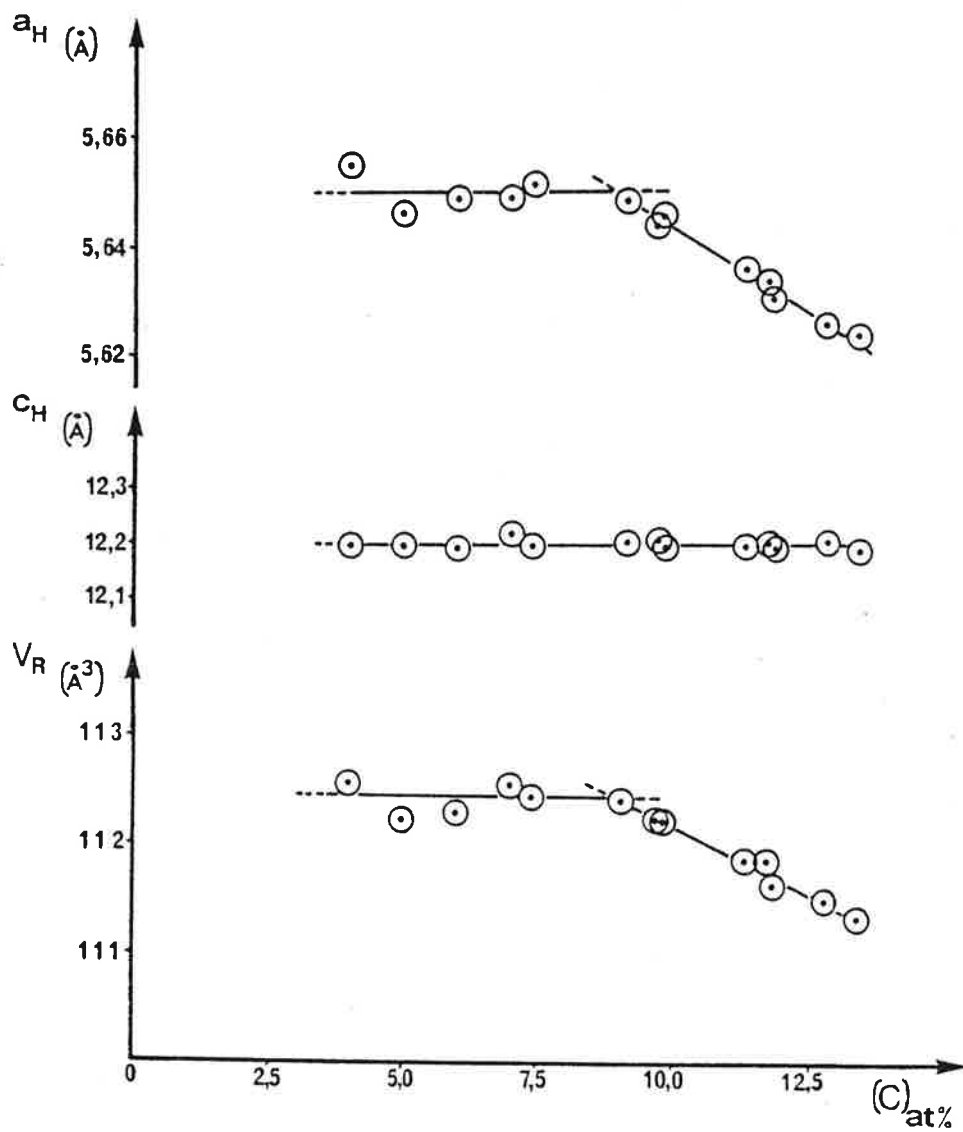


Figure 41 — Paramètres de la maille hexagonale et volume de la maille élémentaire (rhomboédrique) pour des échantillons riches en bore en fonction de la teneur en carbone (mesuré à température ambiante).

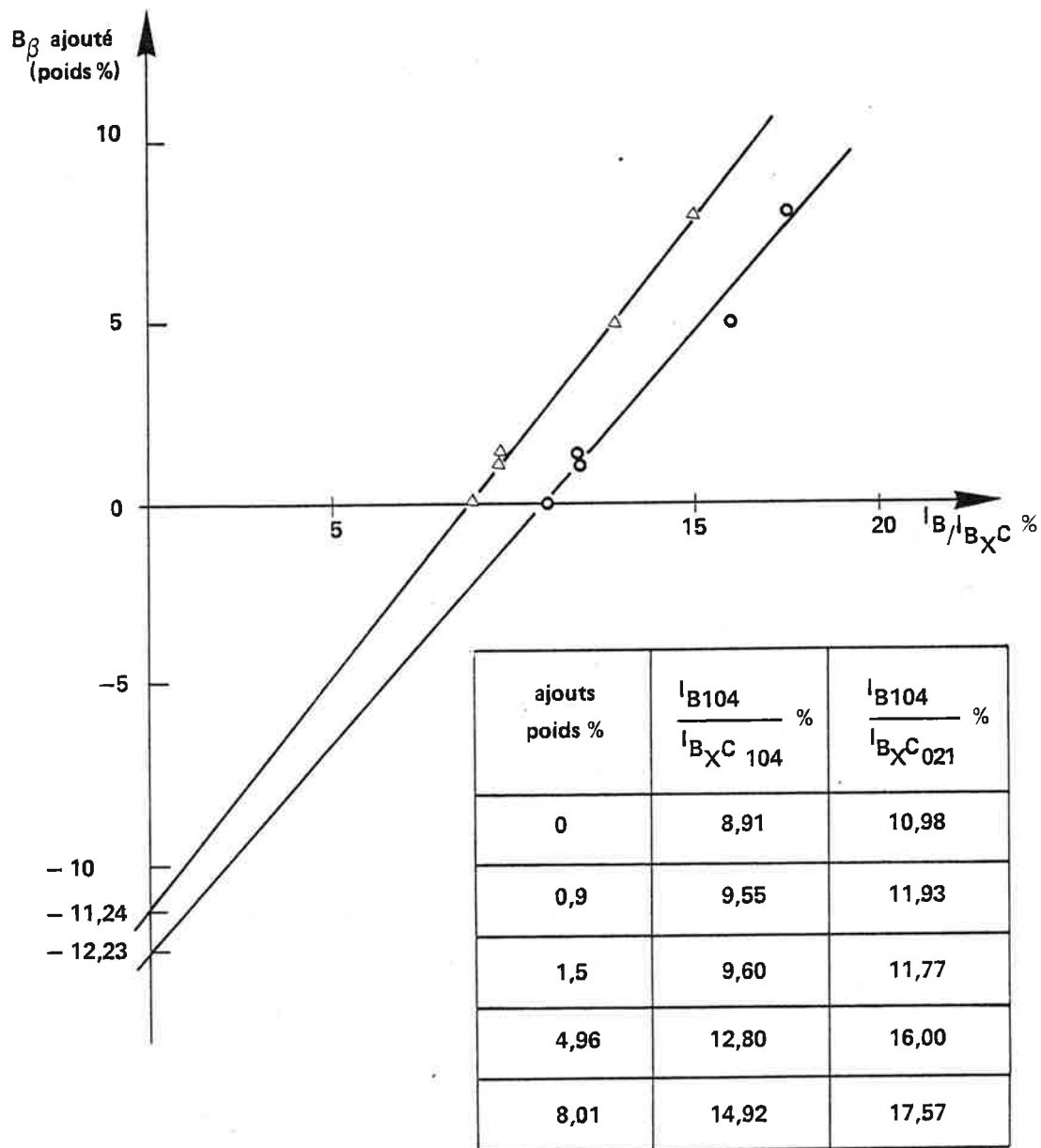


Figure 42 – Détermination du bore libre dans l'échantillon n°6 (tableau 10) par une méthode d'ajouts.

$$\Delta : 100 \times I_{B104} / I_{BXC\ 104}$$

$$\circ : 100 \times I_{B104} / I_{BXC\ 021}$$

Les droites de regression calculées sont les suivantes :

$$|B_{\beta} \text{ libre}| = - 11,24 + 1,283 \quad I_{B(104)}/I_{B_{\alpha}C(104)} \%, (r = 0,997)$$

$$|B_{\beta} \text{ libre}| = - 12,23 + 1,120 \quad I_{B(104)}/I_{B_{\alpha}C(021)} \%, (r = 0,986)$$

La composition du carbure de bore limite riche en bore, calculée par cette méthode, est de 8,4 à 8,5 at.C%.

- Analyse chimique

Un gramme de poudre de l'échantillon précédent (7,4 at.C%, n° 6, tableau 10) a été mis à bouillir sous reflux dans une solution formée à partir de 20 cm³ d'eau oxygénée (110 volumes) et de 1 cm³ d'acide nitrique (65 %). La dissolution du bore s'est achevée au bout de 40 mn. Le carbure de bore obtenu, correspond à la limite riche en bore, et contient 8,8 ± 0,4 at.C%.

La composition trouvée pour le carbure de bore limite riche en bore selon les différentes méthodes est de l'ordre de 8,8 ± 0,4 at.C% (0,4 : écart maximum des mesures obtenues) ou de 9,7 poids C% (soit B_{10,4}C). Seule la méthode utilisant des ajouts donne un résultat différent, ceci peut provenir de la différence d'état de cristallisation du bore rhomboédrique β dans les échantillons et dans les ajouts. La valeur observée est proche de celles qui ont été publiées dans certaines études antérieures, soit : 9 at.C% [79], 8 at.C% [81], 10,2 at.C% [107,123], 9,72 at.C% [94] et 9-10 at.C% (voir tableau 7).

2-3-2 - Echantillons riches en carbone : détermination du carbure de bore limite riche en carbone [122]

- Observation des précipités de graphite

Les échantillons dont la teneur en carbone est supérieure à 20 at.C% sont biphasés et contiennent du carbure de bore limite riche en carbone et du graphite saturé en bore que l'on peut facilement déceler par diffraction de rayons X. Pour de faibles teneurs en graphite libre (≤ 5 % en poids), il n'est pas possible de distinguer le graphite sur les métallographies, car celui-ci est arraché lors du polissage mécanique de l'échantillon. Un examen à la microsonde électronique nous a permis de visualiser ces précipités. La figure 43 présente trois profils effectués par la microsonde en utilisant la raie K_α du carbone, la surface analysée est perpendiculaire à l'axe de compression. Le premier profil est relatif à un échantillon ne contenant pas de graphite libre (|C| = 16,8 at.C%, échantillon n° 32,

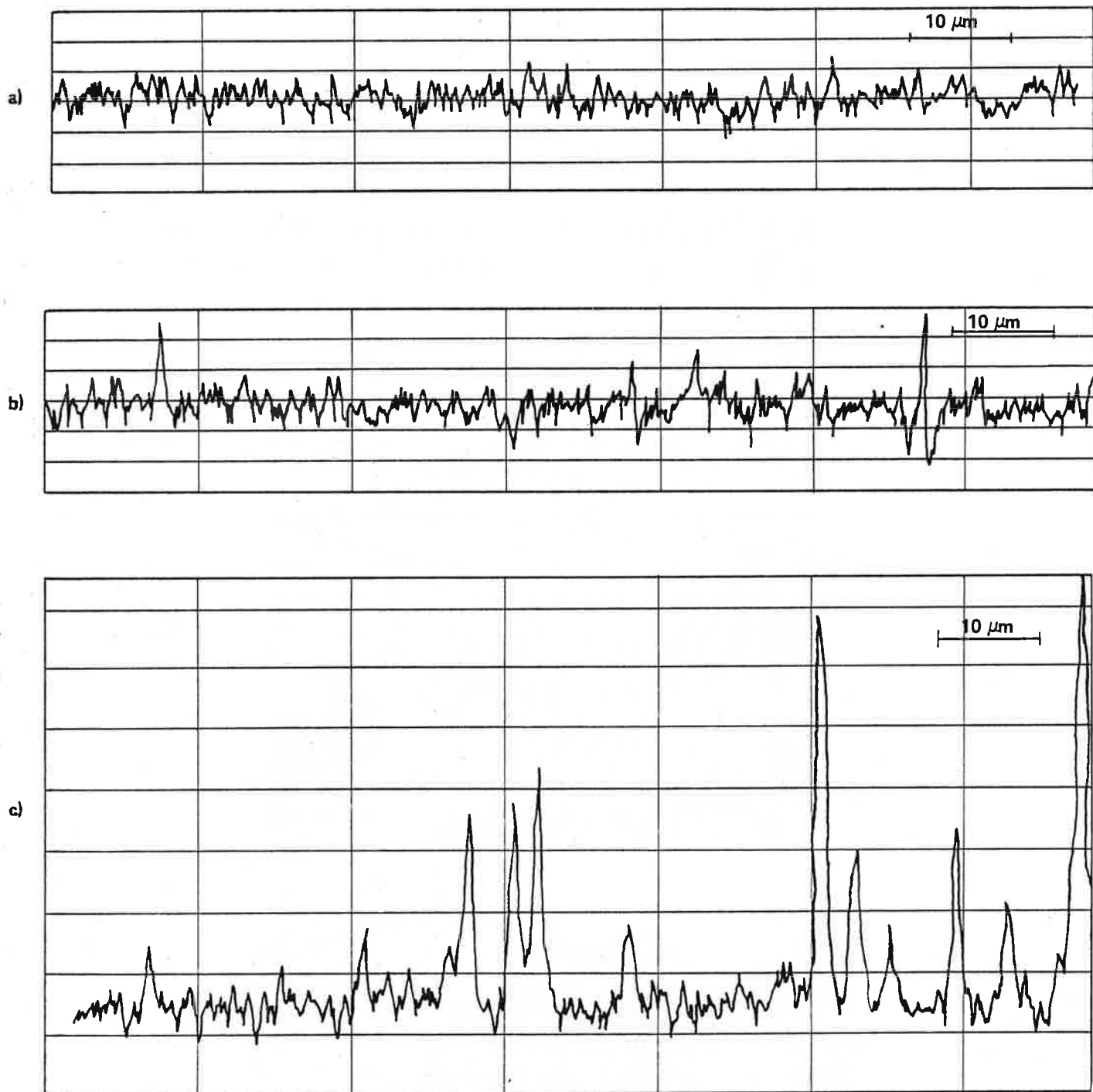


Figure 43 — Profils en carbone effectués par la microsonde électronique (raie CK_{α}) intensité mesurée x1500).

- a) échantillon contenant : 16,8 at C% (échantillon n°32 - Tableau 10)
- b) échantillon contenant : 20,3 at C% (échantillon n°46 - Tableau 10)
- c) échantillon contenant : 21,7 at C% (échantillon n°47 - Tableau 10).

tableau 10). Les deux autres profils correspondent à des échantillons contenant respectivement 20,3 et 21,7 at.C% (échantillons n° 46 et 47, tableau 10). Les pics relatifs au graphite, d'intensités variables, disséminés dans la matrice de carbure de bore, correspondent à des précipités dont la taille est inférieure ou égale à 5 μm .

L'examen, par diffraction de rayons X, du graphite libre dans un échantillon contenant 60 at.C% (échantillon n° 52, tableau 10), montre une grande anisotropie suivant le plan d'orientation (tableau 14) ; un examen au microscope à balayage de deux faciès de rupture obtenus sur cet échantillon (figure 44) confirme cette observation, les feuillets de graphite (figure 45), comme dans le cas du nitrure de bore hexagonal (cf. chapitre II, § 2-1-3), ont tendance à s'orienter, au cours de la compression à chaud, suivant des plans perpendiculaires à l'axe de pressage. Ces observations nous ont permis d'identifier, pour un échantillon contenant peu de carbone libre (< 5 poids C%), les précipités de graphite dans des plans de rupture obtenus parallèlement et perpendiculairement à l'axe de compression (figure 46).

HKL	I/I ₀ littérature [57]	I/I ₀ (a)	I/I ₀ (b)
002	100	100,0	100,0
100	50	0,03	34,26
101	50	0,06	34,35
102	30	0,08	0,39
004	80	3,51	0,30
103	60	0,02	0,09
110	90	0,05	43,67

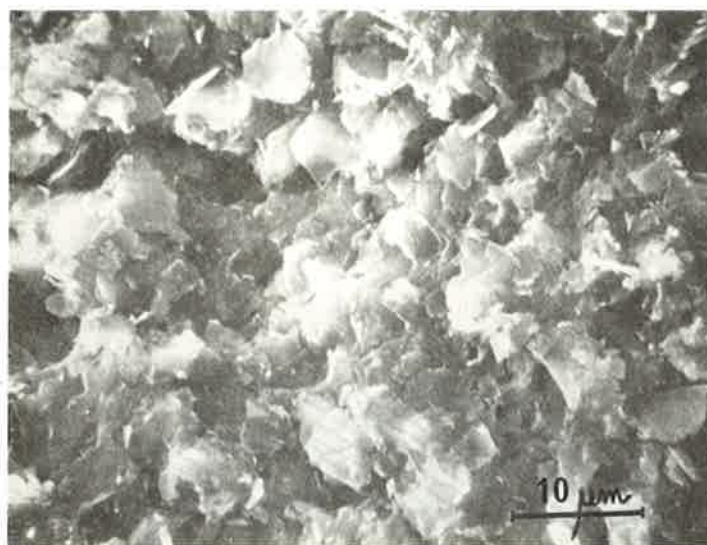
TABLEAU 14 - Anisotropie du graphite observée par diffraction des rayons X pour un échantillon très riche en carbone.

a : plan perpendiculaire à l'axe de compression

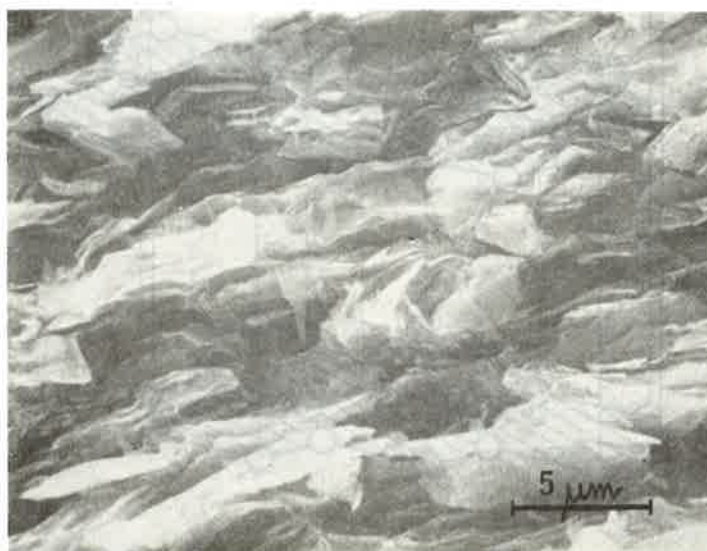
b : plan parallèle à l'axe de compression.

- Etude radiocristallographique

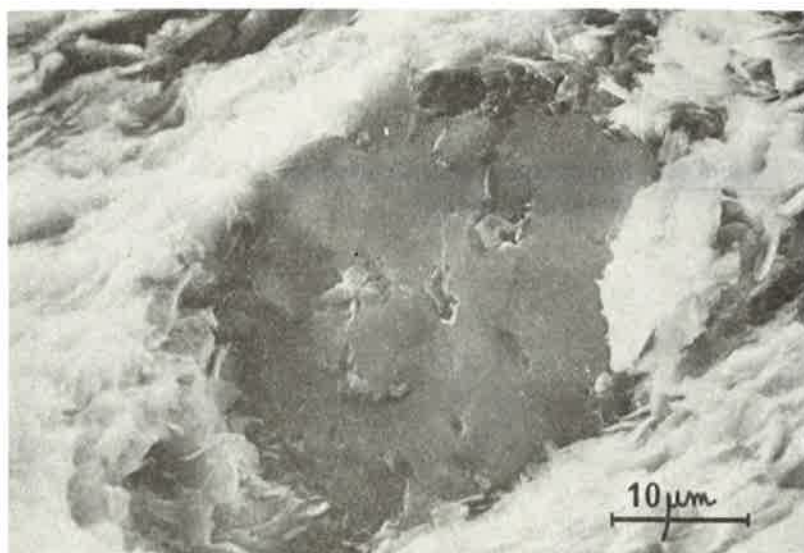
Les paramètres de la maille cristalline mesurés pour le carbure de bore limite riche en carbone et pour le graphite saturé en bore, sont reportés dans le tableau 15. L'échantillon étudié dans ce cas a été préparé à 2000°C et contient environ 60 at.C% (échantillon n° 52, tableau 10).



a)



b)



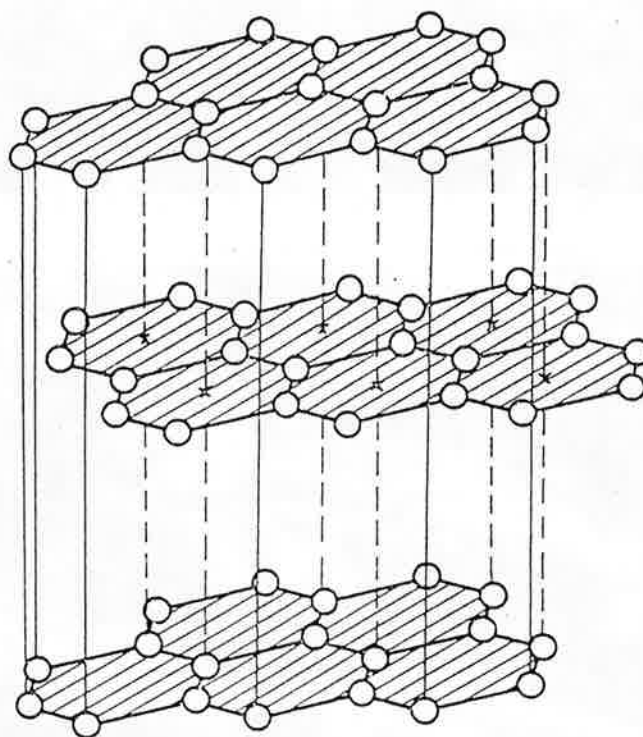
c)

Figure 44 — Observation au microscope à balayage de faciès de rupture obtenus sur un échantillon contenant 60 at C% (échantillon n°52 tableau 10).

a) plan perpendiculaire à l'axe de pressage (x1800)

b) plan parallèle à l'axe de pressage (x3500)

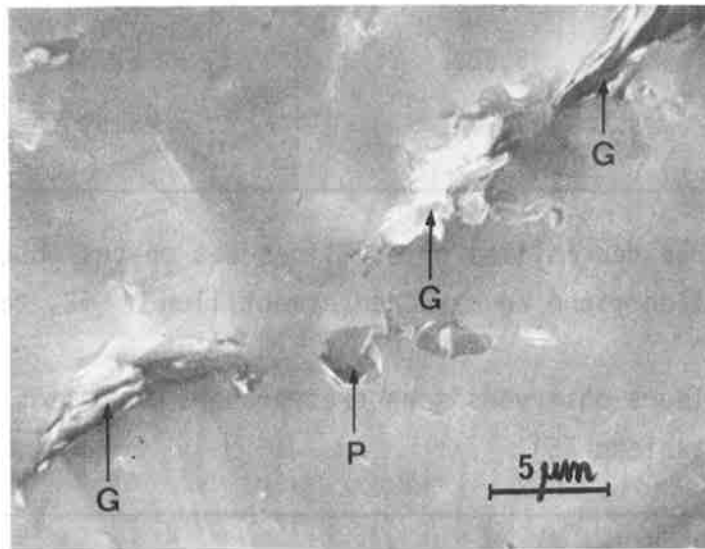
c) plan parallèle à l'axe de pressage présentant un grain de carbure de bore (x1800).



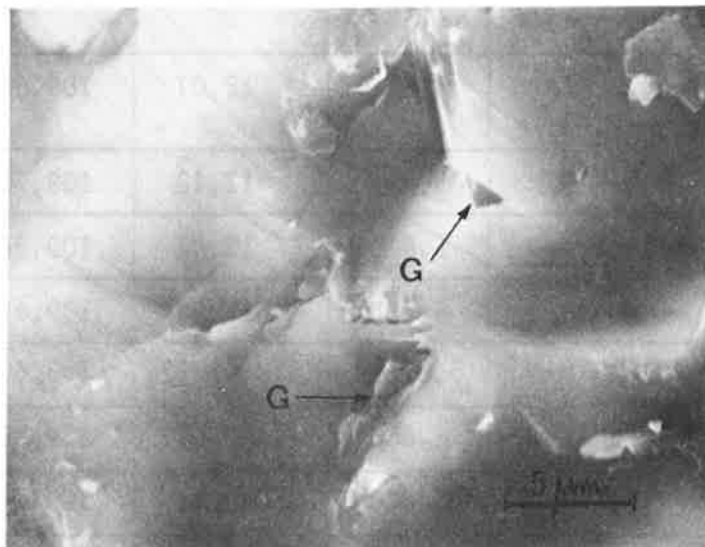
○ carbone

$$a_h = 2,46 \text{ \AA}$$
$$c_h = 6,70 \text{ \AA}$$

Figure 45 — Structure cristalline du graphite
(système hexagonal)



a)



b)

Figure 46 — Observation d'un faciès de rupture au microscope à balayage

a) plan parallèle à l'axe de pressage (x3500)

b) plan perpendiculaire à l'axe de pressage (x3200)

G : feuillet de graphite

P : porosité.

Carbure de bore limite riche en carbone		Graphite saturé en bore
$a_H = 5,607 \text{ \AA}$	$a_R = 5,1705 \text{ \AA}$	$a_H = 2,470 \text{ \AA}$
$c_H = 12,095 \text{ \AA}$	$\alpha_R = 65,683$	$c_H = 6,739 \text{ \AA}$
$V_H = 329,30 \text{ \AA}^3$	$V_R = 109,77 \text{ \AA}^3$	$V_H = 35,61 \text{ \AA}^3$

TABEAU 15 - Paramètres des mailles cristallines des phases observées dans un échantillon riche en carbone (échantillon n° 52, tableau 10).

Les valeurs observées sont très proches de celles qui ont été publiées antérieurement (tableau 16).

Phase observée (at.C%)	Moyen d'obtention	a_H (Å)	c_H (Å)	V (Å ³)	Références
$B_{4,45}C$ (18,35)	poudres commerciales (fusion)	5,60	12,07	109,27	53,124
$B_{13}C_2C$ (18,75)	C.V.D. (dépôt chimique en phase vapeur)	5,61	12,07	109,66	125
B_4C (20,0)	—	5,60	12,12	109,72	126
B_4C (20,0)	fusion	5,61	12,07	109,66	90
B_4C (20,0)	—	5,598	12,094	109,41	30
B_4C (20,0)	—	5,605(1)	12,084(3)	109,60	127
B_4C (20,0)	fusion	5,6039	12,079	109,50	94
$B_4C(19,7-20,0)$	fusion	5,606	12,14	109,74	89
$B_{3,86}C$ (20,6)	magnésiothermie	5,606	12,08	109,57	56
$B_{3,63}C$ (21,6)	magnésiothermie	—	—	—	124
graphite (98,5)	frittage	2,465	6,703	35,27	82

TABEAU 16 - Valeurs de la littérature : paramètres de la maille cristalline pour le carbure de bore limite riche en carbone (V : maille rhomboédrique) et pour le graphite saturé en bore (V : maille hexagonale).

La teneur en carbone du composé limite riche en carbone a été déterminée à partir d'échantillons comprimés à chaud à 2000°C dans une matrice en graphite.

Nous avons reporté sur la figure 47 : les paramètres de la maille cristalline (notation hexagonale) et le volume de la maille élémentaire (maille rhomboédrique) relatifs au carbure de bore, en fonction de la teneur globale en carbone des échantillons (échantillons n° 27, 28, 31, 32, 34, 41, 43, 46, 48, 49, 50, 51 et 52, intervalle de concentration 14,8-60 at.C%, tableau 10).

La teneur du carbure de bore limite riche en carbone correspond à la brisure observée pour les courbes $a_H = f|C|$, $c_H = f|C|$ et $V_R = f|C|$. Cette valeur a été calculée en effectuant des régressions linéaires pour les échantillons ne contenant pas de carbone libre ($|C| \leq 20$ at.C%, échantillons : 27, 28, 31, 32, 34, 41, 43, tableau 10) et en calculant la composition correspondant aux paramètres de la maille cristalline du carbure de bore limite (tableau 15).

$$* |C|_{\text{at.C\%}} = 2960,99 - 524,449 a_H \quad (r = 0,96)$$

$$* |C|_{\text{at.C\%}} = 675,20 - 54,204 c_H \quad (r = 0,99)$$

$$* |C|_{\text{at.C\%}} = 486,68 - 4,252 V_R \quad (r = 0,999)$$

pour $13,3 < |C| \leq 20,0$

La composition du carbure de bore limite trouvée par cette méthode est de l'ordre de 20,0 at.C% (moyenne des trois valeurs calculées qui sont respectivement de 20,40 ; 19,60 et 19,92 at.C%).

- Méthode d'addition généralisée

Nous avons broyé des échantillons contenant de 22 à 26 % en poids de carbone (échantillons n° 46, 48, 49, 50 et 51, tableau 10). Les résultats des mesures par diffraction des rayons X de la surface des pics correspondant aux raies $d_{hkl} = 3,35 \text{ \AA}$ pour le graphite ($hkl = 002$) et $d_{hkl} = 2,39 \text{ \AA}$ pour le carbure de bore ($hkl = 021$) sont présentés dans le tableau 17 et la figure 48.

n° échantillon (cf. tableau 10)	46	48	49	50	51
$ C $ poids %	22,06	24,51	24,67	26,46	27,03
$I_{C_{002}}/I_{B_xC_{021}}$ %	0,47	20,88	25,88	32,96	42,61

TABLEAU 17 - Détermination du carbure de bore riche en carbone : méthode d'ajouts.

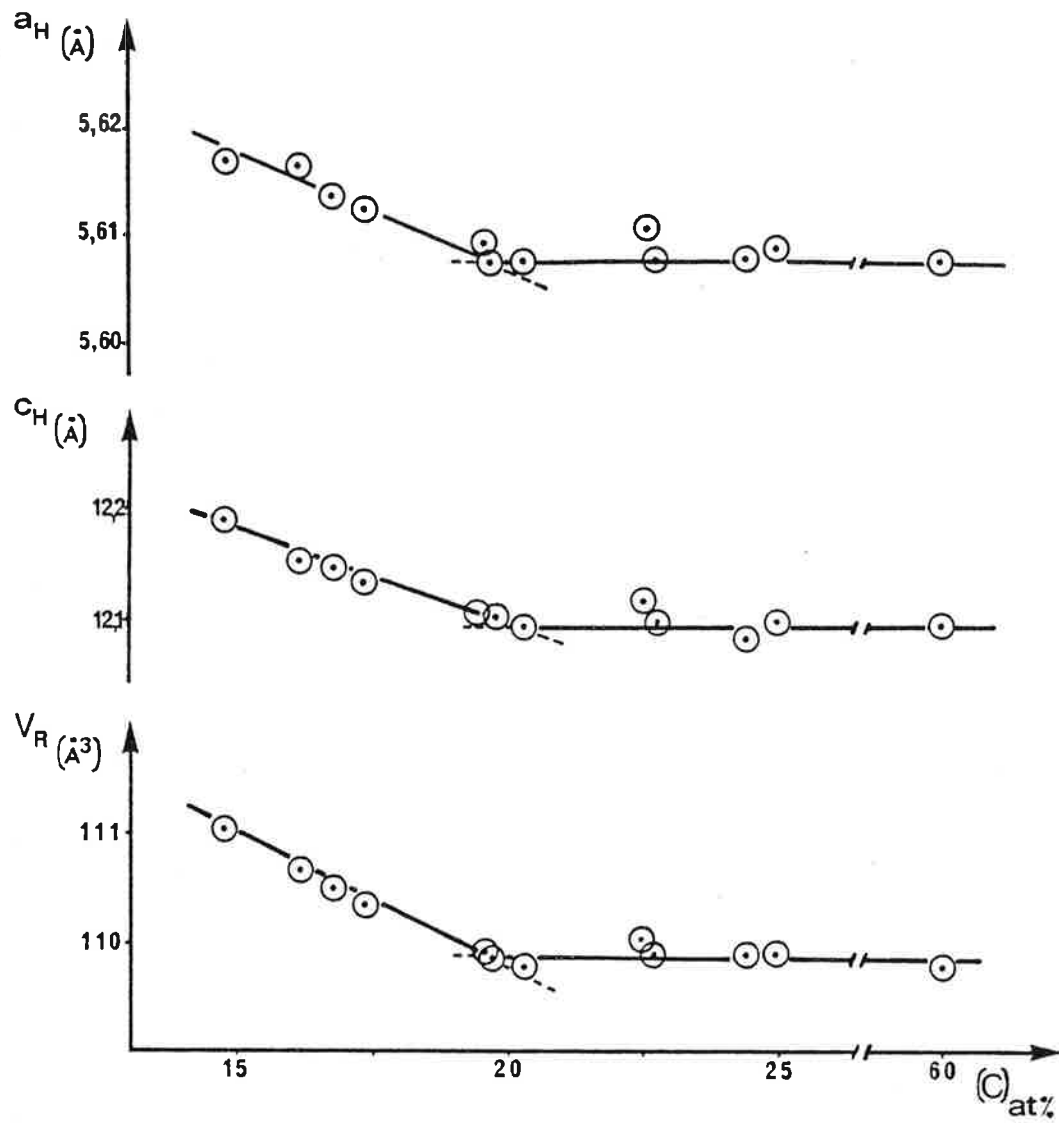


Figure 47 — Paramètres de la maille hexagonale et volume de la maille élémentaire (rhomboédrique) pour des échantillons riches en carbone en fonction de la teneur en carbone (mesuré à température ambiante).

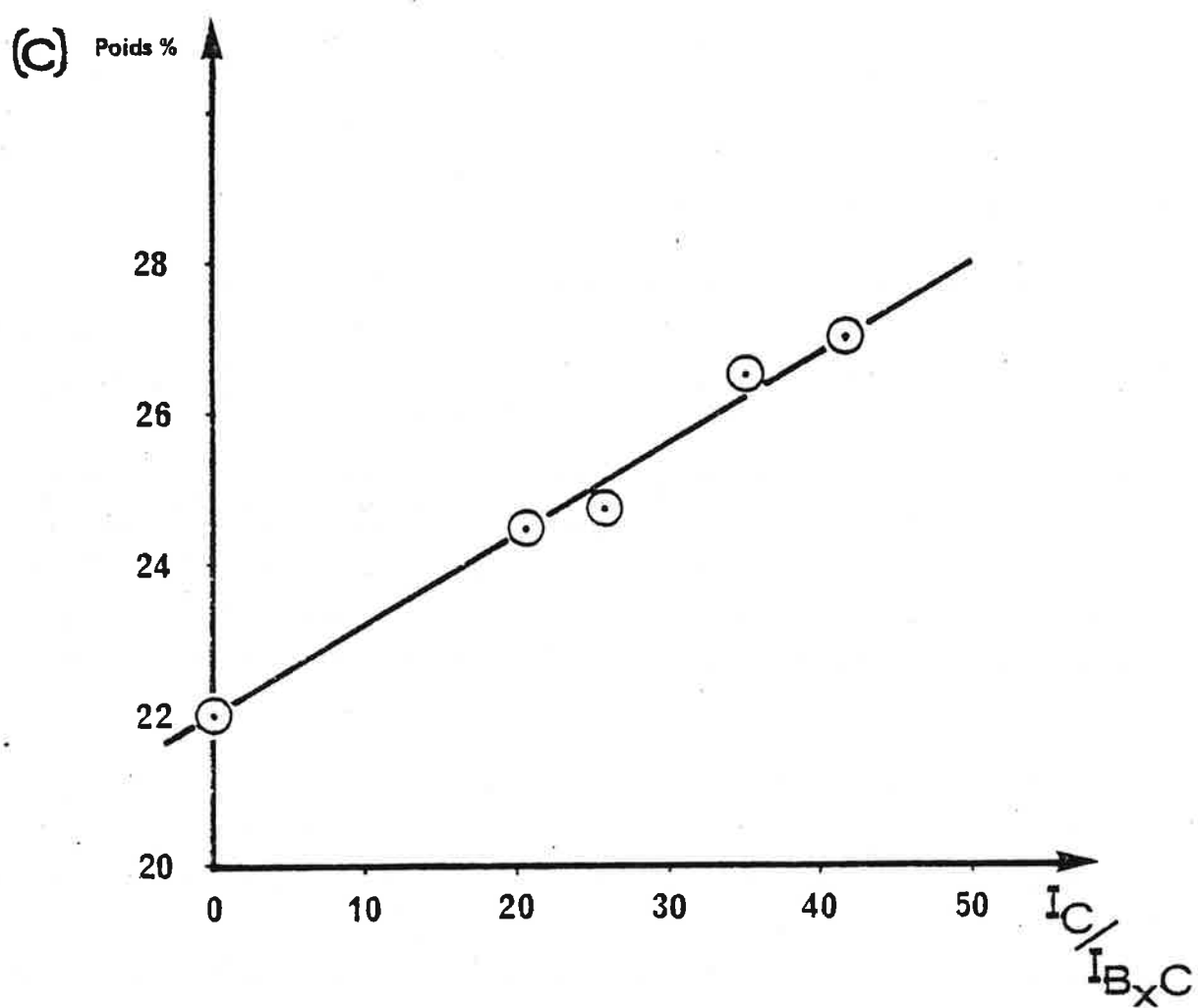


Figure 48 — Détermination du carbure de bore limite riche en carbone.

La droite de régression calculée à partir des valeurs du tableau 17 est la suivante :

$$|C|_{\text{poids \%}} = 21,95 + 0,122 \frac{I_{C_{002}}}{I_{B_x C_{021}}} \% \quad (r = 0,98)$$

Le carbure de bore limite riche en carbone contient 21,95 % en poids de carbone, soit 20,2 at.C%.

Le carbone libre présent dans les échantillons peut être calculé selon l'équation :

$$|C|_{\text{libre poids \%}} = 0,122 \frac{I_{C_{002}}}{I_{B_x C_{021}}} \%$$

La composition de la phase carbure pour les échantillons présentés dans le tableau 17 peut être alors déterminée (tableau 18).

n° échantillon (cf. tableau 10)		46	48	49	50	51	moyenne
C libre poids %		0,06	2,55	3,16	4,02	5,20	
Composition de la phase carbure de bore limite	C poids %	22,0	21,36	21,51	22,44	21,83	22,05
	C at.%	20,25	20,21	19,79	20,66	20,01	20,18

TABEAU 18 - Calcul de la composition du carbure de bore limite riche en carbone.

- analyse chimique

Nous avons analysé un échantillon qui ne contient pas de carbone libre et qui correspond aux paramètres de maille observés pour le carbure de bore limite riche en carbone (échantillon n° 43, tableau 10). Les teneurs retrouvées par analyse chimique et par la microsonde électronique sont respectivement de 19,8 et 20,3 at.C%.

L'analyse par microsonde électronique de la phase carbure dans des échantillons biphasés (échantillon n° 46 et 47, tableau 10, voir aussi la figure 43) montre que la composition du carbure de bore limite riche en carbone est respectivement de $20,3 \pm 0,6$ at.C% (échantillon n° 46) et de 19,9 at.C% (échantillon n° 47).

En résumé, la composition du carbure de bore limite riche en carbone, selon les trois méthodes exposées ci-dessus, est de l'ordre de $20,0 \pm 0,4$ at.C% ($\pm 0,4$: écart maximum des mesures obtenues). Cette valeur est en accord avec la

plupart des études antérieures et correspond à la composition du carbure de bore " B_4C " (ou $B_{12}C_3$). Une discussion concernant les résultats obtenus pour des poudres commerciales [53, 124], pour des échantillons préparés par C.V.D. (dépôt chimique en phase vapeur) et par magnésiothermie est présentée ci-dessous (voir § 2-3-6, chapitre II).

Nos observations confirment les résultats obtenus pour les échantillons fondus : le carbure de bore possède un seul domaine d'homogénéité dans le système bore-carbone. Celui-ci est compris entre 8,8 et 20,0 at.C% ; les limites respectivement riches en bore et en carbone ont pu être déterminées avec une plus grande précision dans le cas des échantillons comprimés à chaud.

2-3-3 - Remarques concernant l'analyse du bore et du carbone libres par diffraction des rayons X en utilisant une méthode d'ajout

Le dosage du carbone libre sous forme de graphite est environ 10 fois plus sensible que celui du bore libre sous forme de bore rhomboédrique β dans les carbures respectivement riches en carbone et en bore : une variation mesurée de l'ordre de 1% pour les rapports I_C/I_{B_xC} et I_B/I_{B_xC} permet d'analyser respectivement une variation de composition de l'ordre de 0,12 poids % en carbone et de 1,1 poids % en bore.

2-3-4 - Echantillons constitués uniquement de carbure de bore
(8,8 $\leq |C|_{at\ C\%} \leq 20,0$)

Des échantillons de carbure de bore ont été préparés par compression à chaud à 1800-2200°C sous 32,5-40 MPa pendant 15 à 120 mn (échantillons n° 7 à 45 tableau 10). Nous avons utilisé les trois types de matrices revêtues décrits plus haut (cf. § 2-2, chapitre II).

Les principales impuretés trouvées dans nos échantillons sont : l'azote 0,2-0,7 poids %, l'oxygène 0,07 poids % et quelques éléments à l'état de traces, soit par ordre d'importance : le calcium, le phosphore, le manganèse et le potassium.

L'azote et l'oxygène ont été dosés sur des échantillons qui ont été broyés une pollution par l'oxygène est possible au cours de cette opération [35,51]. La teneur en azote est de l'ordre de grandeur de celle de nos poudres de départ.

- Etude métallographique

Les métallographies obtenues présentent en général :

- des échantillons très denses (figure 49) dans le cas du carbure de bore obtenu à partir de poudres préallliées (échantillons n° 18, 43, 44, 45, tableau 10) ou de poudre de carbure de bore "B₄C" (poudre préallliée) légèrement enrichie en bore (échantillons n° 32, 33, 34, 37, 38, 41, 42, tableau 10) ou en carbone (échantillons 46, 48, 49, 50, 51, tableau 10).

- des échantillons contenant de la porosité inter et intragranulaire (figure 50) dans le cas des carbures de bore riches en bore préparés à partir de poudres de bore et de carbure de bore.

Dans nos échantillons les grains contiennent un, parfois deux ou même trois systèmes de fines lignes d'orientations spécifiques pour chaque grain (figure 49). Il s'agit de lignes de déformation ou macles qui traduisent le glissement et le déplacement des plans cristallographiques à l'intérieur des grains pendant la mise en forme par compression à chaud. Les macles sont en général plus nombreuses que celles observées dans les échantillons fondus (cf. figure 23c).

- étude radiocristallographique liée à l'analyse chimique de nos échantillons (8,8 at.C% \leq |C| \leq 20 at.C% |122|

Les résultats obtenus, pour des échantillons dont la teneur en bore et en carbone a été déterminée (analyse chimique, analyse par la microsonde électronique, analyse par activation), sont présentés dans le tableau 19 et la figure 51. Les courbes donnant les paramètres a_R , α_R , a_H , c_H en fonction de la teneur en carbone présentent une brisure pour le composé à 13,3 at.C% (du type B₁₃C₂). Ce fait expérimental qui confirme le rôle particulier de ce composé dans la solution solide, n'avait pas été observé dans les études antérieures [77,81,90,91,92,93,95] et en particulier pour des échantillons fondus (cf. tableau 7). Cette observation provient à notre avis de l'amélioration des conditions de préparation des échantillons effectuée dans notre étude, ceux-ci sont très homogènes ce qui n'est pas le cas, mis à part quelques cas particuliers, pour les échantillons fondus.

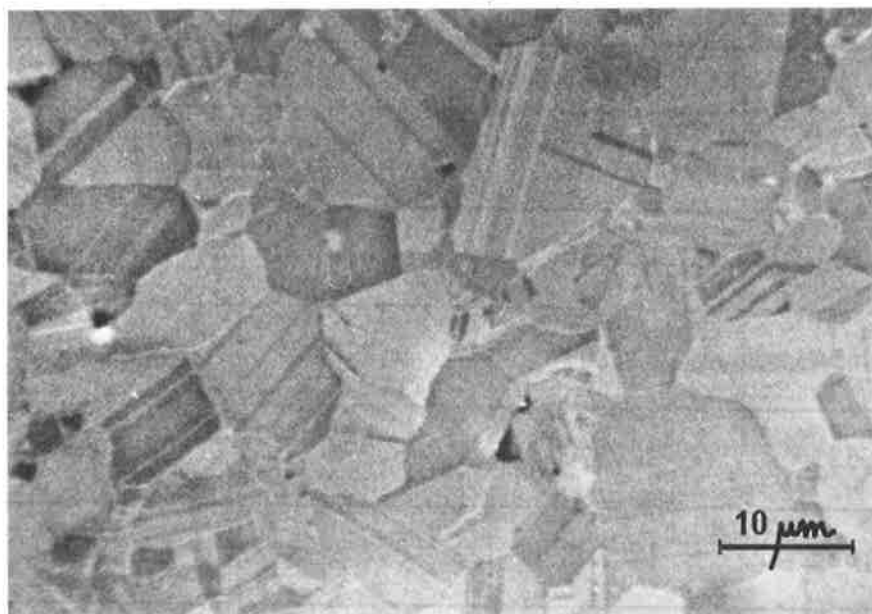


Figure 49 — Échantillon préparé à partir de poudre de carbure de bore légèrement enrichie en bore, obtenu à 2100°C sous 32,5 MPa pendant 30 mn (échantillon n°37 tableau 10), attaque électrolytique (x1800).

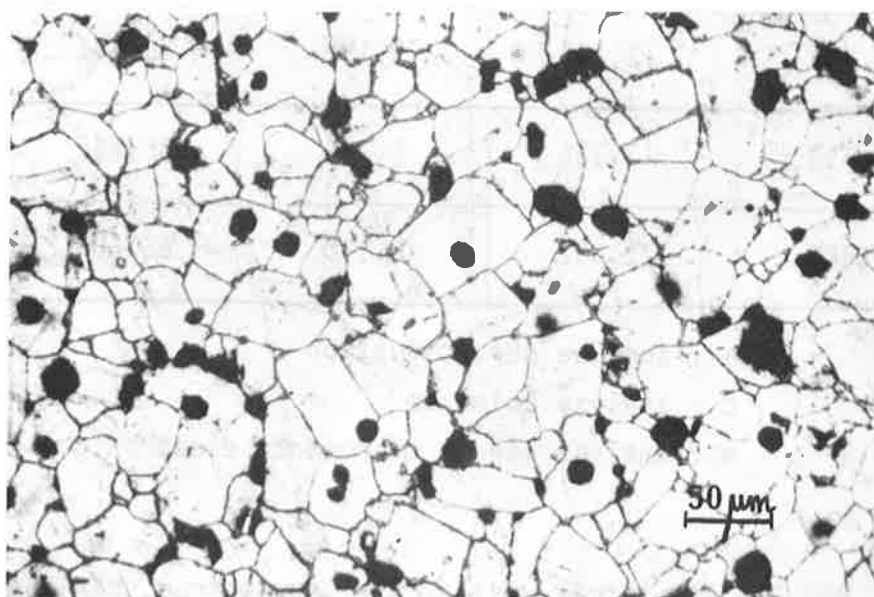


Figure 50 — Échantillon de carbure de bore riche en bore comprimé à chaud à 2100°C sous 32,5 MPa pendant 60 mn (échantillon n°10 tableau 10), attaque électrolytique (x320).

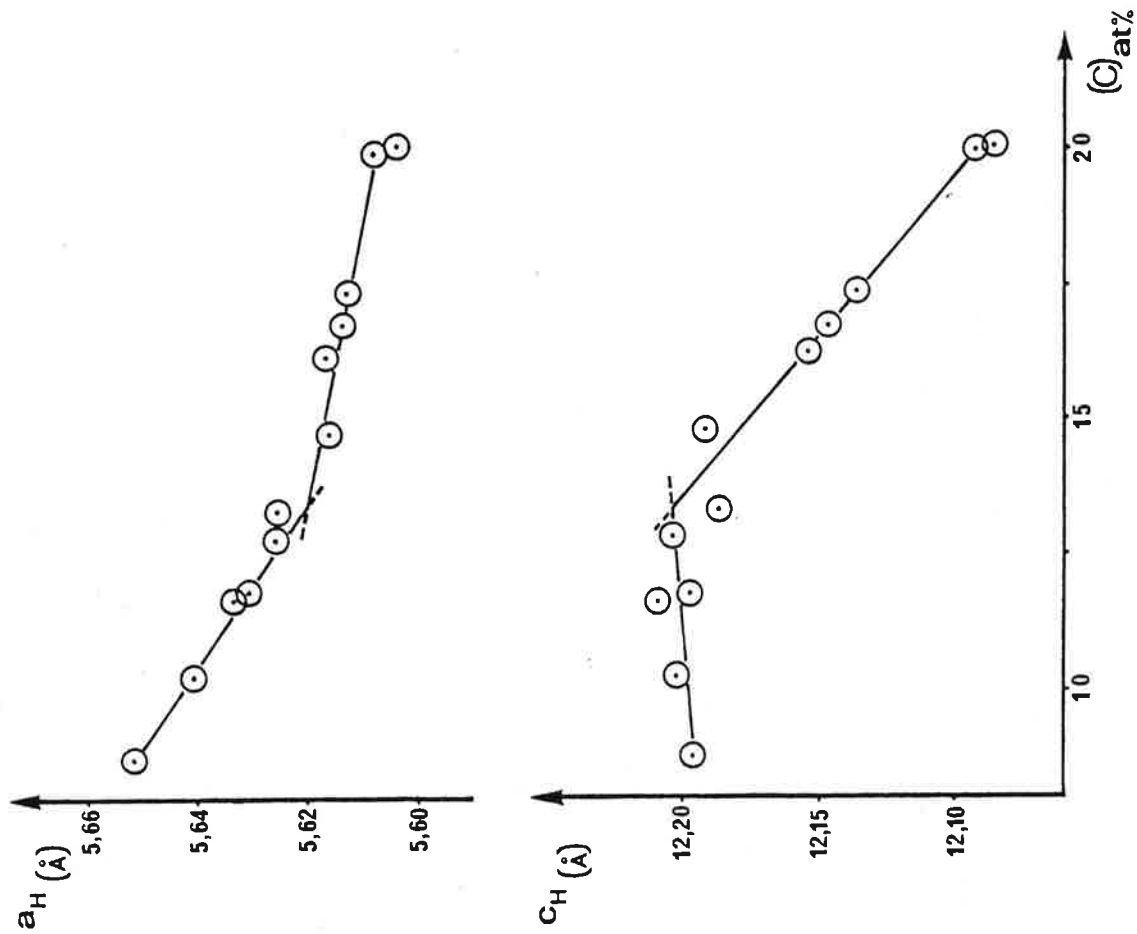
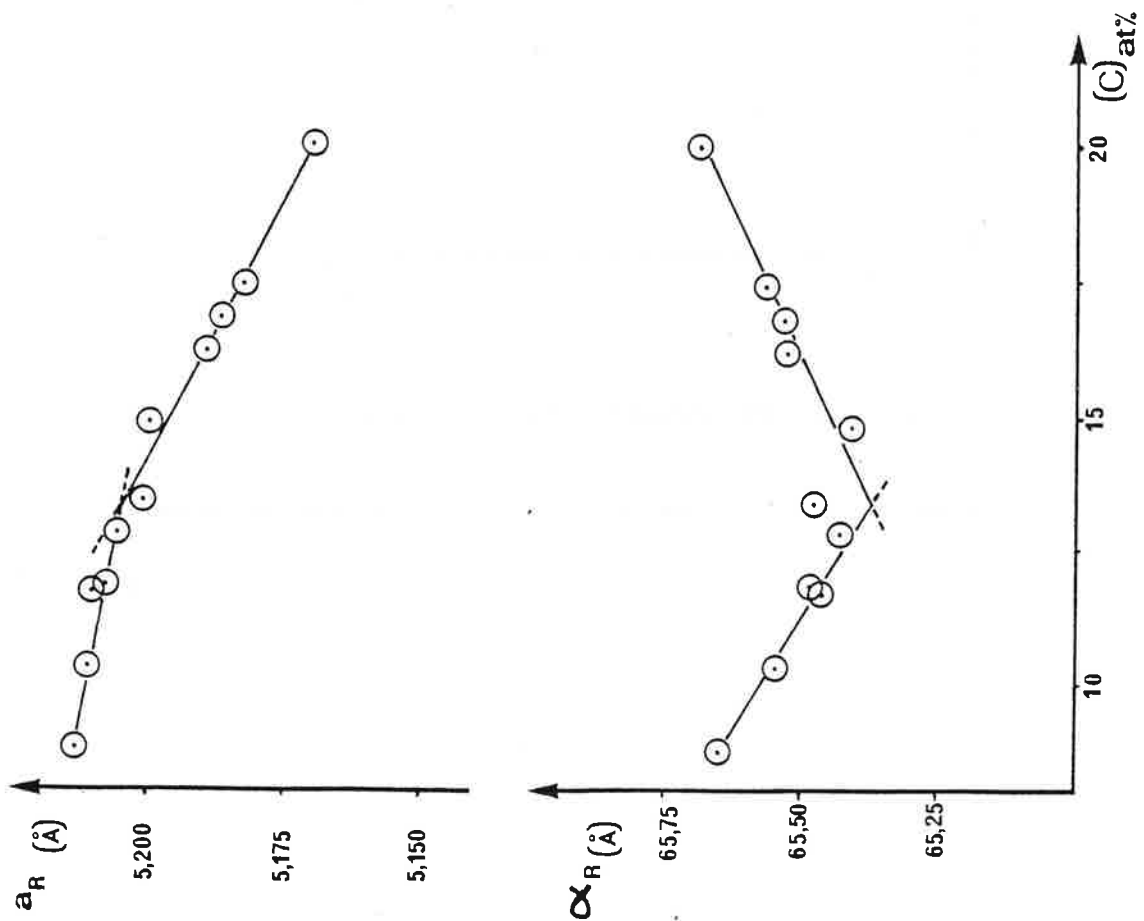
Composition (C at %)	maille hexagonale (H)		maille rhomboédrique (R)		
	a_H (Å)	c_H (Å)	a_R (Å)	α	V_R (Å ³)
8,8 ^c	5,651	12,196	5,213	65,650	112,44
11,2 ^c	5,634	12,208	5,210	65,462	111,86
11,8 ^c	5,631	12,196	5,205	65,486	111,63
12,8 ^m	5,626	12,202	5,205	65,425	111,49
13,4 ^c	5,625	12,186	5,201	65,479	111,32
14,8 ^c	5,616	12,192	5,199	65,384	111,00
16,2 ^c	5,616	12,153	5,189	65,629	110,66
16,8 ^m	5,614	12,146	5,186	65,531	110,49
17,4 ^m	5,612	12,135	5,182	65,565	110,34
19,8 ^c -20,3 ^m	5,608	12,092	5,170	65,687	109,77

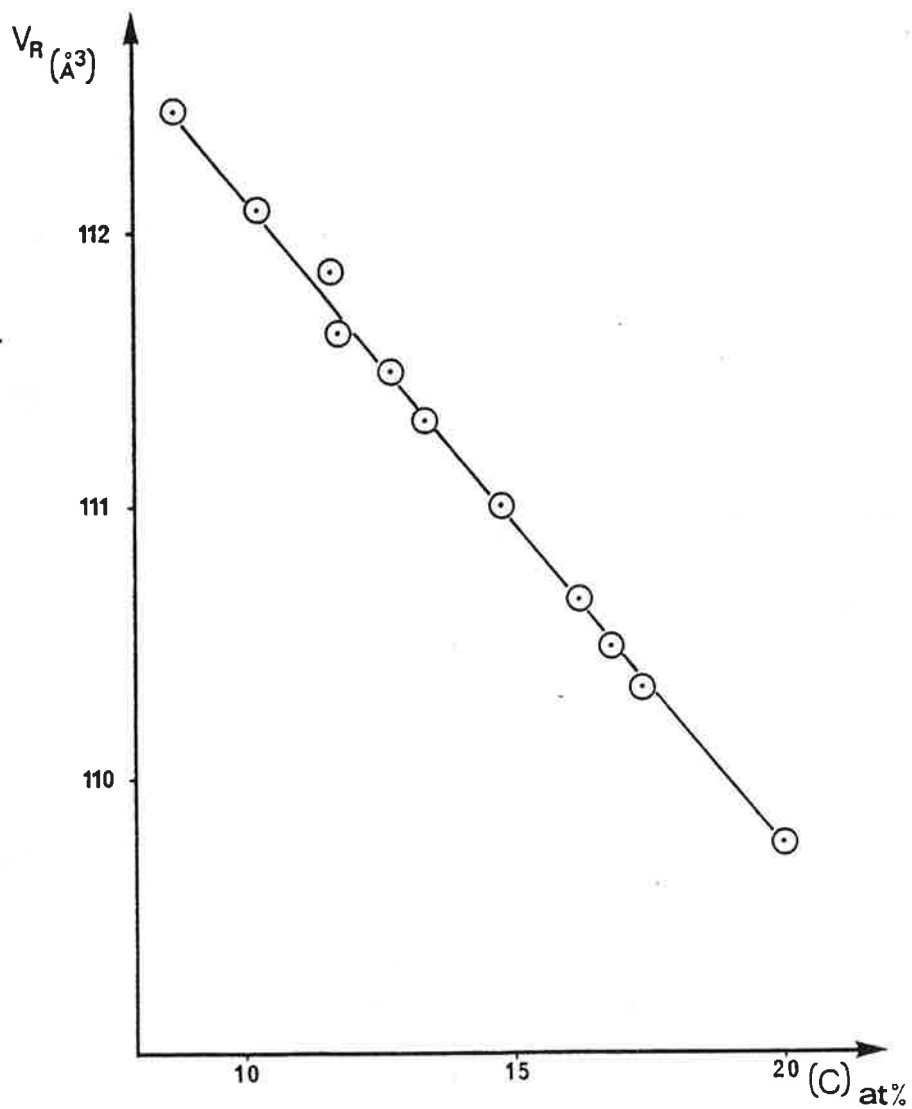
a : analyse par activation

c : analyse chimique

m : analyse par la microsonde électronique

TABLEAU 19 : Etude radiocristallographique, paramètres de maille du carbure de bore.





c) volume de la maille rhomboédrique (maille élémentaire)

Figure 51 — Étude radiocristallographique d'échantillons comprimés à chaud.

Le volume de la maille cristalline diminue linéairement avec la teneur en carbone, dans tout le domaine d'homogénéité de la phase, suivant la relation :

$$V_R (\text{\AA}^3) = 114,52 - 0,239 |C|_{\text{at}\%} \quad (r = -0,999).$$

avec $8,8 \leq |C|_{\text{at}\%} \leq 20,0$

Les paramètres de maille trouvés pour le composé à 13,3 at C% : $a_H = 5,620 \text{ \AA}$, $c_H = 12,203 \text{ \AA}$ sont légèrement différents de ceux publiés par WILL [128] soit $a_H = 5,617 \text{ \AA}$ et $c_H = 12,099 \text{ \AA}$ et par KIRFEL [129] soit $a_H = 5,633(1) \text{ \AA}$ et $c_H = 12,164(2) \text{ \AA}$.

L'examen de la texture de nos échantillons par diffraction de rayons X a montré qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle des grains de carbure de bore au cours de la compression à chaud.

- mesure de la densité

Les résultats obtenus concernant des échantillons comprimés à chaud puis broyés (échantillons n° 6, 11, 24, 28, 32, 34 et 43, tableau 10) sont rassemblés dans le tableau 20 et la figure 52. La densité du carbure de bore augmente linéairement avec la teneur en carbone dans le domaine d'homogénéité de la phase suivant la relation :

$$d(\text{g.cm}^{-3}) = 2,4224 + 0,00489 |C|_{\text{at}\%} \quad (r = 0,998).$$

pour $8,8 \leq |C|_{\text{at}\%} \leq 20,0$

Il faut noter la très faible dispersion des résultats obtenus par la technique de mesure mise en oeuvre : flottation dans des mélanges de dibromoéthane 1,2 et de tétrabromoéthane 1,1,2,2 (voir § 2-5-2, chapitre I).

* La densité du carbure de bore limite riche en bore est de $2,465 \text{ g.cm}^{-3}$. Les valeurs de la littérature concernant ce composé sont de : $2,456 \text{ g.cm}^{-3}$ ($|C| = 9,72 \text{ at.}\%$) [94] et de $2,498 \text{ g.cm}^{-3}$ ($|C| = 10,18 \text{ at.}\%$) [123].

* La densité du carbure contenant 13,3 at.C% (ou " $B_{13}C_2$ ") est égale à $2,488 \text{ g.cm}^{-3}$ et est très proche des valeurs publiées par AMBERGER et PLOOG [125] et par KIRFEL [129] qui sont respectivement de $2,44 - 2,48 \text{ g.cm}^{-3}$ et de $2,48 \text{ g.cm}^{-3}$.

* La densité mesurée pour le composé du type " B_4C " (ou $B_{12}C_3$ à 20,0 at.C%) est égale à $2,52 \text{ g.cm}^{-3}$ ce qui est en accord avec la plupart des études antérieures [14].

$ C $ at%	densité mesurée (g.cm^{-3})
8,8	2,465
11,2	2,479
13,4	2,486
16,2	2,502
16,8	2,505
17,4	2,508
20,0	2,520

TABLEAU 20 - Densité du carbure de bore dans le domaine d'homogénéité de la phase $8,8 \leq |C|_{\text{at\%}} \leq 20,0$.

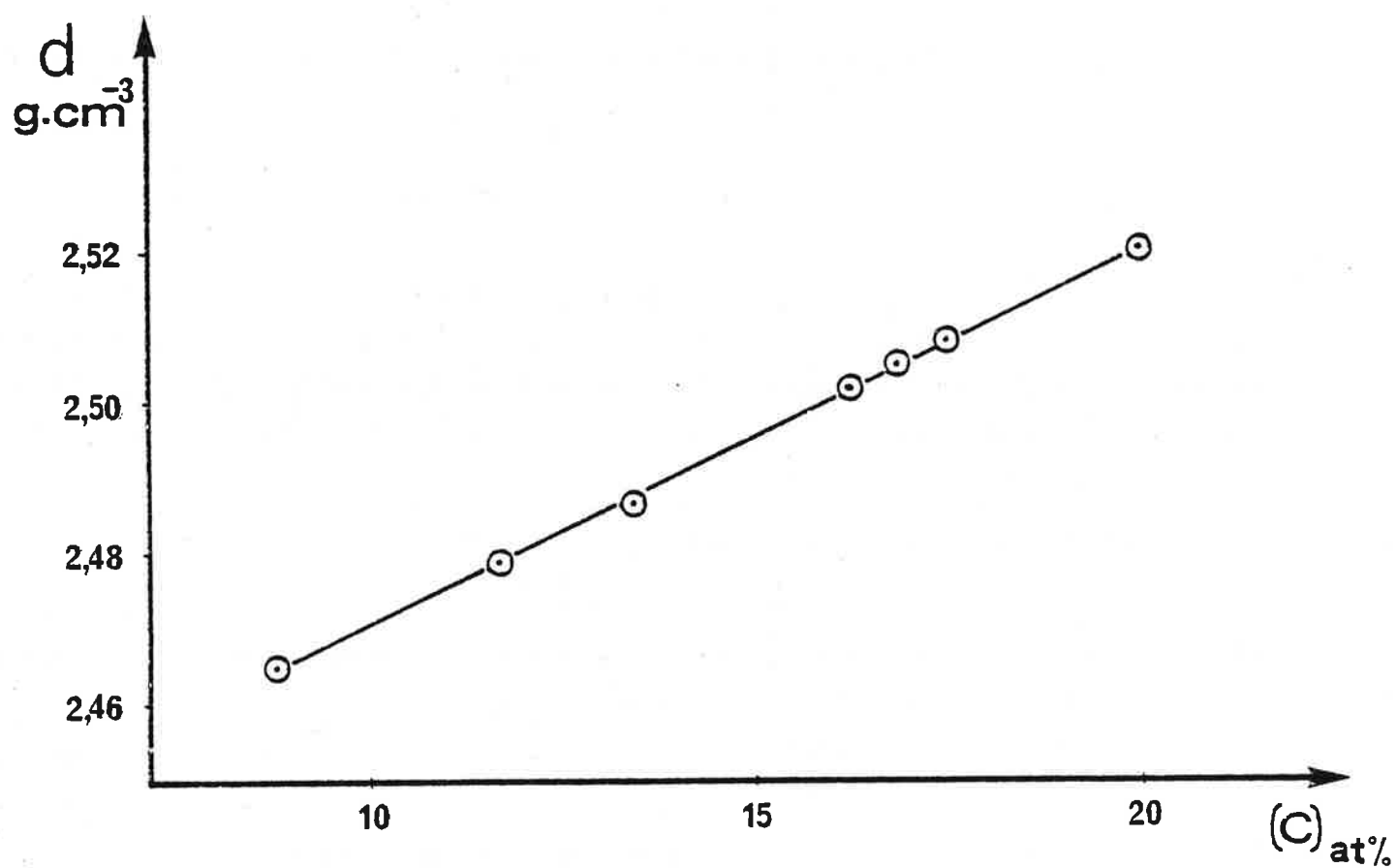


Figure 52 — Densité du carbure de bore dans le domaine d'homogénéité de la phase :
 $8,8 \leq [C]_{\text{at}\%} \leq 20,0$.

Il faut remarquer que la densité du bore rhomboédrique α (structure d'accueil de la solution solide voir chapitre V) : $2,45 \text{ g.cm}^{-3}$ est très différente de celle que l'on peut calculer pour le carbure de bore ayant une teneur en carbone nulle, soit $2,422 \text{ g.cm}^{-3}$.

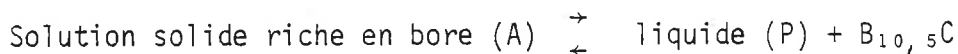
Un développement des résultats obtenus dans le cas de l'étude radiocristallographique et des mesures de la densité sera effectué dans le cadre de l'étude de la solution solide (voir chapitre V).

2-3-5 - Diagramme de phases proposé

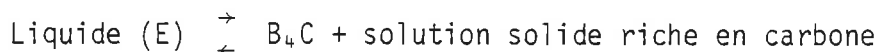
Le diagramme de phases que nous proposons est présenté sur la figure 53. Conformément à nos résultats obtenus dans le cas des échantillons fondus et comprimés à chaud, il n'existe, dans le diagramme de phases, qu'une seule phase carbure de bore.

Le carbure de bore : - présente une fusion congruente F (2490°C [81], 13,3 at.C%).

- il forme une péritexie P (2075°C [79]) avec une solution solide riche en bore (bore rhomboédrique β) contenant moins d'un atome de carbone pour cent [84]. La composition du carbure de bore péritectique (carbure de bore limite riche en bore) est inférieure ou égale à $8,8 \pm 0,4 \text{ at.C\%}$. ($\approx \text{B}_{10,5}\text{C}$). La réaction peritectique s'écrit :



- il forme une eutexie E (2375°C ; 29,0 at.C% [79], 2400°C ; 26,0 at.C% [81]) avec une solution solide riche en carbone (graphite) contenant 2,35 at. B% [82]. La composition du carbure de bore eutectique (carbure de bore limite riche en carbone) est égale à $20,0 \pm 0,4 \text{ at.C\%}$ ($\approx \text{B}_4\text{C}$). L'équilibre eutectique est le suivant :



2-3-6 - Autres études très récentes

- diagramme de phases proposé par EKBOM et AMUNDIN [106, 130]

Il s'agit d'une tentative de reconstitution récente du diagramme de phases (figure 54) à partir des études d'ELIOTT [79] et de BOUCHACOURT et THEVENOT [84, 89] pour les températures supérieures à 1800°C et des études d'AMBERGER et PLOOG [125] pour des carbures obtenus par C.V.D. (dépôts chimiques en phase vapeur) à des températures inférieures à 1800°C .

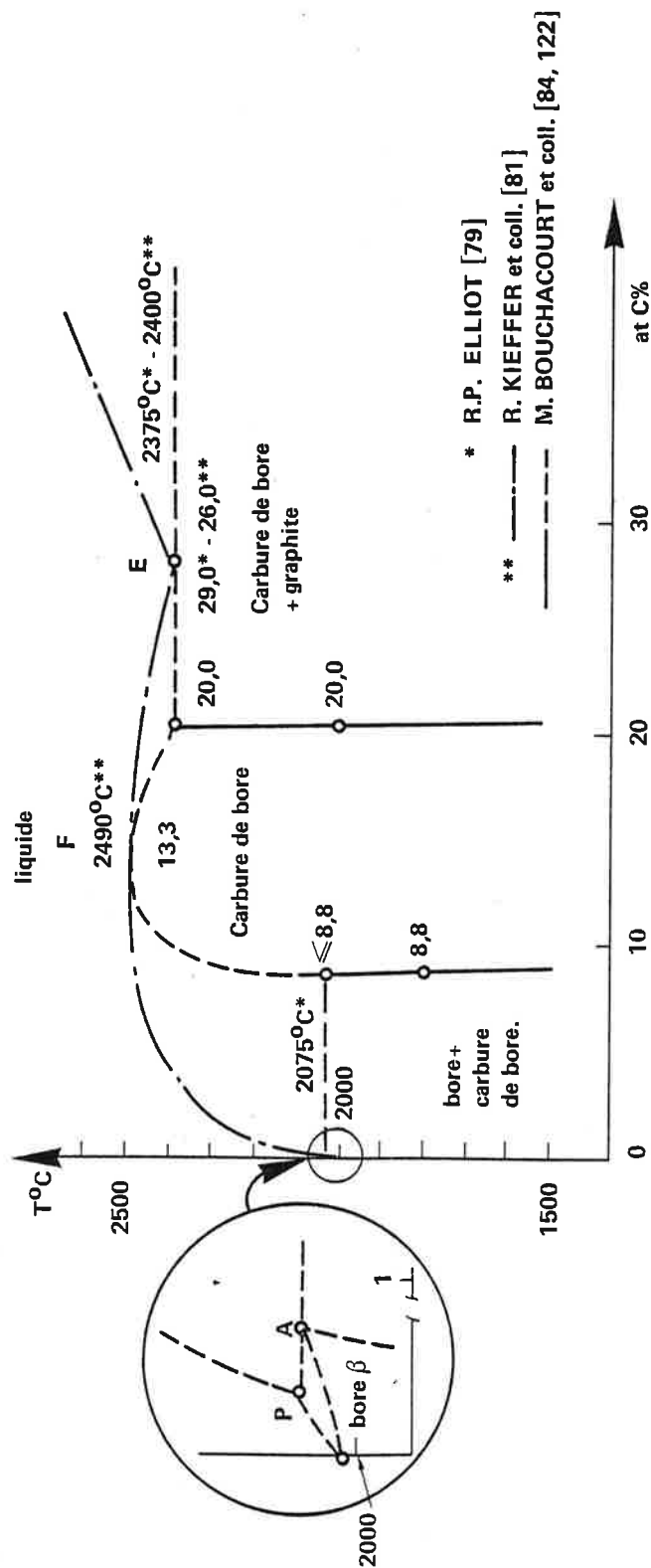


Figure 53 - Diagramme de phases bore-carbone proposé
 (o : échantillons comprimés à chaud).

avec : P : péritectie,
 F : fusion congruente,
 E : eutexie.

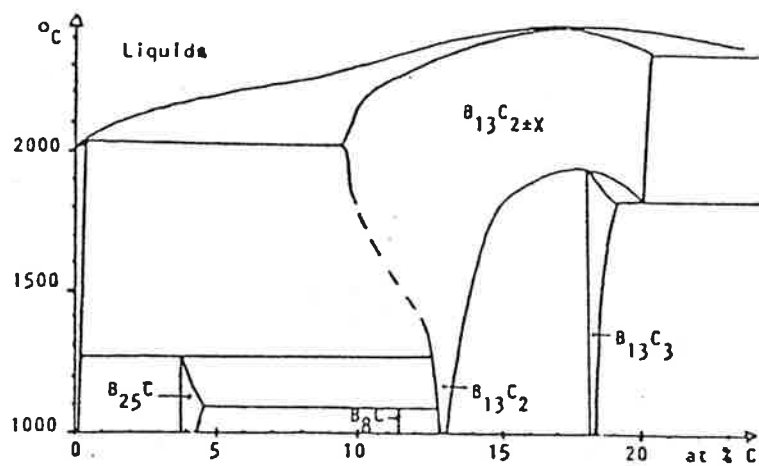


Figure 54 — Diagramme de phases proposé par EKBOM et AMUNDIN [106, 130].

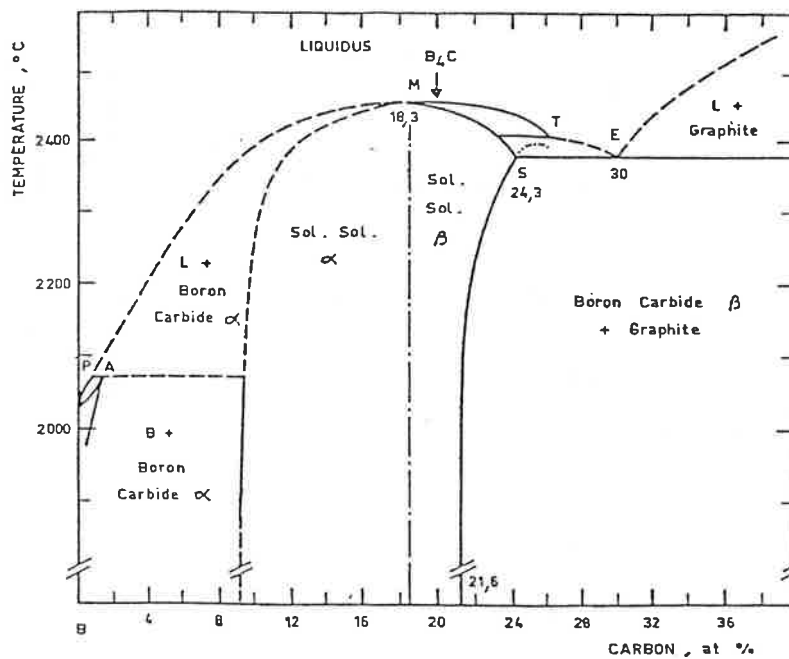


Figure 55 — Diagramme de phases proposé par BEAUVY [124].

Plusieurs remarques peuvent être faites à propos de ce diagramme :

- les résultats de diffraction des rayons X publiés par AMBERGER et PLOOG [125] (voir aussi tableau 16) montrent que les composés $B_{13}C_{2+\frac{1}{2}}$ et $B_{13}C_3$ appartiennent à la même phase ce qui est en accord avec notre étude.

- le composé $B_{13}C_3$, limite riche en carbone obtenue par C.V.D. (voir tableau 16), est peut-être obtenu hors équilibre, les températures mises en oeuvre ne permettent pas une homogénéisation rapide des échantillons par diffusion en phase solide.

Nous n'avons pour notre part jamais observé de composés possédant la structure du type $B_{25}C$ et B_8C [132].

- diagramme de phases proposé par BEAUVY [124] (figure 55)

La composition du carbure de bore limite riche en carbone a été étudiée à partir de poudres commerciales et d'échantillons frittés. Les analyses (bore total, carbone total, bore libre et carbone libre) montrent que la stoechiométrie du carbure de bore fabriqué par magnésiothermie (poudre brute et poudre frittée) est : $B_{3,63 \pm 0,18}C$ (limite riche en carbone), et que la composition du carbure de bore limite riche en carbone obtenue par fusion dans un four à arc (poudre brute et échantillons frittés) est comprise entre 18,4 et 21,6 at.C% ($B_{4,02 \pm 0,49}C$).

- Le carbure de bore présente un seul domaine d'homogénéité pour des teneurs inférieures à $21,6 \pm 0,8$ at.C% (carbure limite riche en carbone à température ambiante).

- Pour des échantillons contenant moins de 24,3 at.C% la présence d'un eutectique n'a pas été observée.

- Les cristaux de composition $B_{3,63}C$ fondent d'une façon non congruente.

Plusieurs remarques peuvent être faites à propos de ce travail :

- cas des poudres obtenues par magnésiothermie

Nous avons analysé des poudres de carbure de bore obtenu par magnésiothermie [56]. Les résultats sont reportés dans le tableau 21; la figure 56 présente les courbes obtenues lors de l'analyse du carbone libre par diffraction des rayons X (méthode d'ajouts).

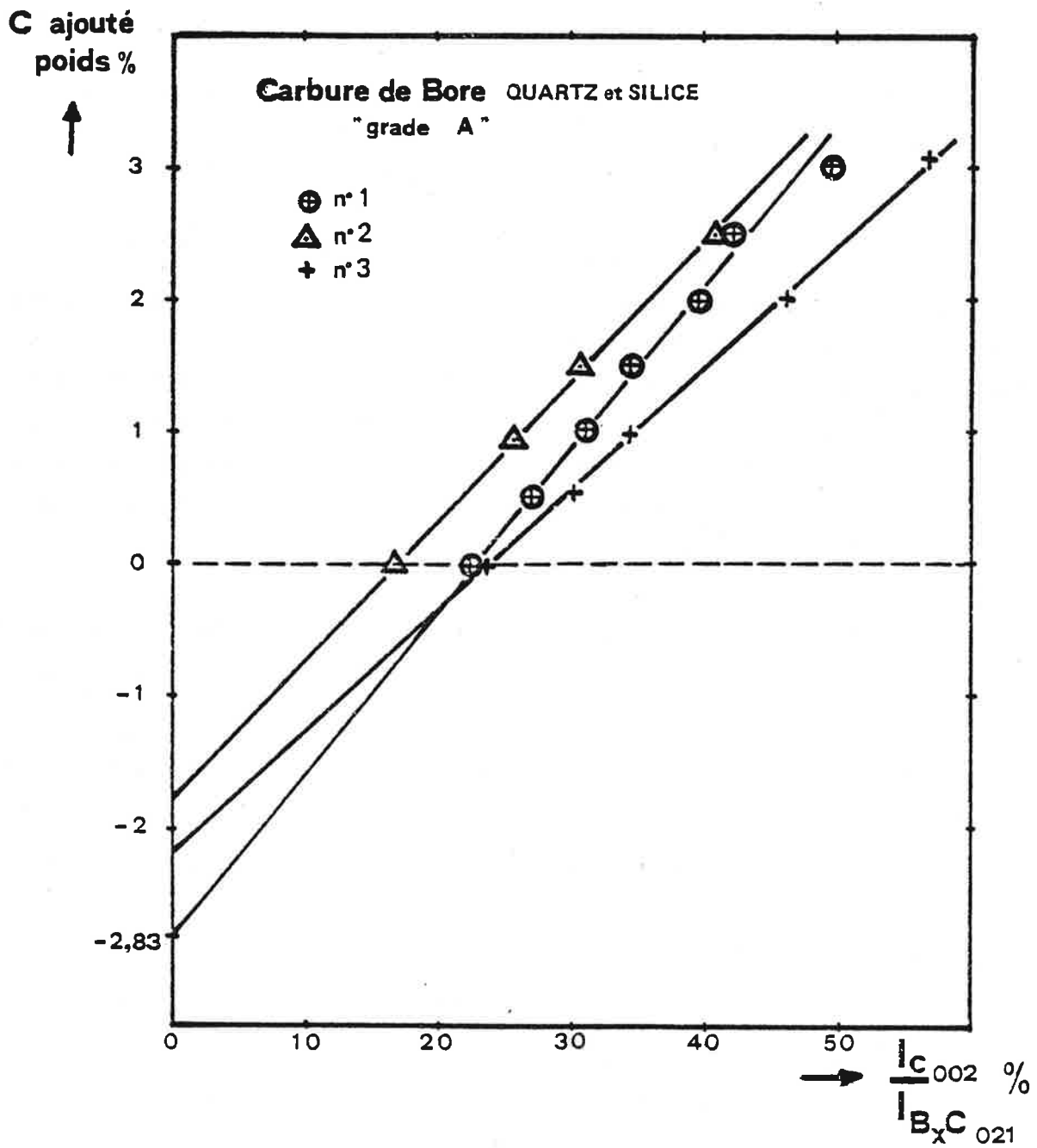


Figure 56 — Dosage du carbone libre dans trois lots de carbure de bore QUARTZ et SILICE.

$$n^{\circ 1} [C]_{\text{libre}} = -2,83 + 0,124 \frac{I_{C002}}{I_{B_4C_{021}}} \%$$

$$n^{\circ 2} [C]_{\text{libre}} = -1,81 + 0,108 \frac{I_{C002}}{I_{B_4C_{021}}} \%$$

$$n^{\circ 3} [C]_{\text{libre}} = -2,17 + 0,092 \frac{I_{C002}}{I_{B_4C_{021}}} \%$$

Lot de poudre n°	Bore total (poids %)	Carbone total (poids %)	Carbone libre (poids %)	Composition de la phase carbure (at.C%)
1 56	69,45	22,82	2,83	20,5 ₈ (B _{3,86} C)
2	69,67	22,32	1,81	20,9 ₅ (B _{3,77} C)
3	70,95	23,20	2,17	21,0 ₄ (B _{3,75} C)

TABLEAU 21 - Analyse de carbures de bore obtenus par magnésiothermie
(poudres QUARTZ et SILICE).

Les compositions des composés riches en carbone sont respectivement de 20,5₈, 20,9₅ et 21,0₄ at.C%. Les résultats obtenus sont en accord avec les valeurs publiées par BEAUVY [124], cependant la teneur en bore libre élevée observée, qui est souvent de l'ordre de 3 % en poids [124] et la teneur en oxygène qui est de l'ordre de 1,5 % en poids, nous incitent à penser que les poudres de carbure de bore préparées par magnésiothermie sont obtenues hors équilibre.

En ce qui concerne l'homogénéisation à haute température de cette poudre par diffusion en phase solide nous avons trouvé une valeur pour la composition du carbure de bore limite riche en carbone, différente de celle obtenue par BEAUVY : l'étude des poudres provenant du broyage d'échantillons préparés par compression à chaud à 2000°C à partir de poudres du lot n° 3 (tableau 21) et de poudre de graphite montre que la valeur de cette limite est de l'ordre de 20,0 ± 0,4 at.C% ([56], voir § 2-3-2, chapitre II) et que la teneur en bore libre devient nulle [124]. La différence peut provenir de la façon dont les ajouts de graphite ont été effectués ; pour notre part, pour éviter toute erreur de mesure, le carbone libre constituant les ajouts est mis en équilibre avec le carbure de bore lors de la compression à chaud à 2000°C.

- cas des poudres obtenues par fusion dans un four à arc (carbure de bore Electroschmelzwerk).

Nous avons analysé une poudre provenant du broyage de carbure de bore fondu dans un four à arc. Les différentes valeurs obtenues sont : bore total : 80,4 % en poids, carbone total : 20,3 % en poids, carbone libre : 0,54 % en poids (figure 57). La phase carbure de bore contient 18,14 at.C% (B_{4,5}C), cette valeur est en accord avec les résultats obtenus par LIPP [7] et avec certains résultats

graphite ajouté
poids %

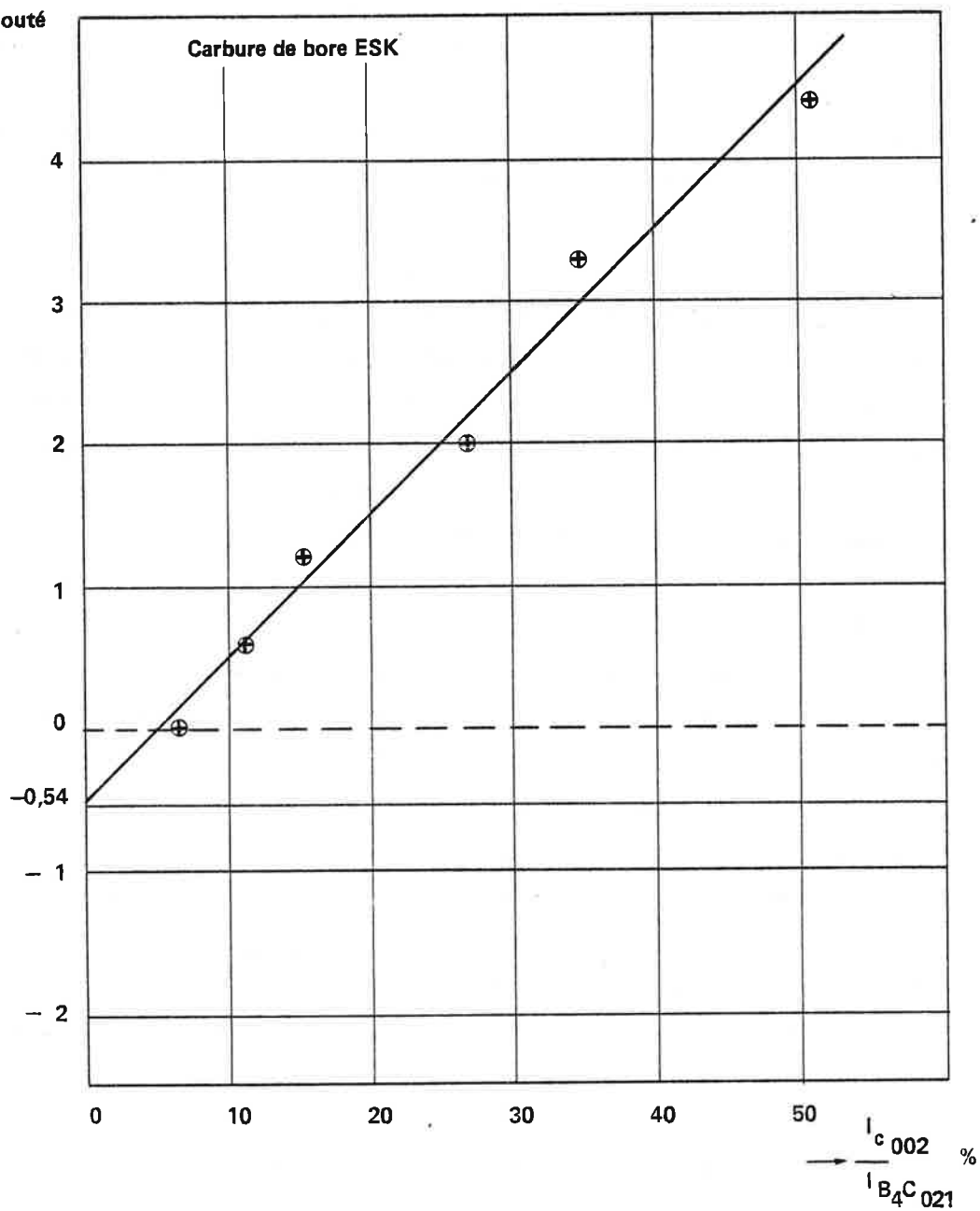


Figure 57 — Dosage du carbone libre dans le carbure de bore E.S.K.
(Electroschmeltzwerk).

$$[C]_{\text{libre}} = -0,54 + 0,100 \frac{I_{C002}}{I_{B_4C_{021}}} \%$$

obtenus par BEAUVY [124]. Le cas de ces échantillons est à rapprocher de celui des échantillons préparés par fusion au canon à électrons (voir § 1-1-2, chapitre II). Lors du refroidissement, la composition du solide situé à l'interface liquide-solide évolue au cours du temps (courbe S_A-S_E , figure 25). Si la solidification est suffisamment rapide pour empêcher une homogénéisation du solide par diffusion, la composition trouvée (18,14 at.C%) correspondrait alors à la teneur moyenne de la phase carbure déposée (composition intermédiaire à celles correspondant aux points S_A et S_E , figure 25). Un traitement à une température supérieure à 1800°C devrait permettre dans cette hypothèse une redissolution d'une partie du carbone libre dans le carbure de bore pour donner le composé contenant $20,0 \pm 0,4$ at.C%, c'est ce qui est en accord avec les valeurs observées par BEAUVY [124]. La composition du carbure de bore limite riche en carbone correspond donc bien au composé " B_4C " (20 at.C%). Les métallographies obtenues dans le cas des échantillons fondus au canon à électrons pour des échantillons contenant de 20 à 25 at.C% (voir § 1-1-2, chapitre II) mettent en évidence un eutectique carbure de bore-graphite (voir figure 23d). Nous n'avons pas observé dans ce domaine de composition le type de péritexie décrit par BEAUVY (figure 55).

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CINETIQUE DE COMPRESSION A CHAUD

CHAPITRE III

ETUDE DE LA CINETIQUE DE COMPRESSION A CHAUD

1 - GENERALITES

Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants :

- Il s'agit de frittage naturel si les forces qui conduisent à la densification sont liées à la tension superficielle. Dans ce cas, le système pore-matière évolue spontanément vers un état de stabilité plus grand en diminuant son énergie de surface c'est-à-dire la surface des particules (identique à celle des pores). Le frittage peut être activé par l'addition d'adjuvants en faible quantité.

- On désigne par frittage sous charge (ou compression à chaud) le processus de densification de comprimés de poudres soumis à une pression durant le traitement thermique. Cette pression peut être appliquée de façon uniaxiale, biaxiale ou triaxiale (isostatique). Le pressage uniaxial à chaud constitue la technique la plus utilisée.

Nous avons choisi d'utiliser la compression à chaud (voir § 2, chapitre II), car la faible tension superficielle du carbure de bore ne permet pas d'obtenir facilement des échantillons denses par simple frittage ou par frittage activé [14]. L'étude de la cinétique du frittage sous charge a été entreprise pour trouver les conditions expérimentales permettant l'obtention rapide et reproductible d'échantillons de carbure de bore les plus denses possibles.

2 - LES ETAPES MORPHOLOGIQUES DE LA COMPRESSION A CHAUD

Lorsqu'on exerce une pression à haute température sur un agglomérat de poudres, celui-ci se densifie en plusieurs étapes successives qui font intervenir des mécanismes différents [46, 47].

- Première étape (stade initial)

La première étape résulte d'un processus extrêmement complexe de tassement, de glissement et de déformation des grains initiaux ; elle conduit à une

compaction importante permettant d'atteindre 65 à 70 % de la densité théorique. Au cours du stade initial, les grains se soudent, la distance entre les particules décroît. La porosité est ouverte, les gaz peuvent traverser l'échantillon.

- Deuxième étape (stade intermédiaire)

Cette étape concerne la disparition de la porosité ouverte, elle permet d'atteindre des densités apparentes voisines de 85 à 90 % de la densité théorique. La vitesse de densification est dans ce cas fonction d'une matrice solide contenant un système défini de pores interconnectés ; ceux-ci sont en général assimilés à des cylindres.

- Troisième étape (stade final)

La dernière étape correspond au retrait de la porosité fermée, elle permet d'atteindre des densités apparentes supérieures à 85-90 % de la densité théorique. Les pores au cours du stade final sont isolés les uns des autres.

3 - FORMULATIONS THEORIQUES DU DERNIER STADE DU FRITTAGE SOUS CHARGE

Les théories phénoménologiques développées dans la littérature pour la compression à chaud ont pour fondement les formulations mathématiques correspondant aux mécanismes d'écoulement invoqués dans le cas du frittage simple. Ces mécanismes sont de trois types :

- écoulement visqueux : cas du solide newtonien ;
- écoulement plastique : cas du solide binghamien ;
- microfluage.

Les modèles développés sont pour la plupart applicables dans la phase finale de la densification lorsque le volume des pores devient petit par rapport au volume du matériau. Le stade initial a été peu étudié car il est difficilement quantifiable.

Une étude critique des différents modèles théoriques de la littérature a été publiée par PASTOR [46] ; nous nous en sommes largement inspirés dans ce travail.

L'intérêt du procédé étant l'obtention pour nos échantillons d'une densité proche de la densité théorique, nous nous sommes intéressés uniquement au stade final de l'opération.

Le phénomène de frittage sous charge au cours du dernier stade de la densification peut mettre en jeu successivement ou simultanément plusieurs mécanismes. Le tableau, tiré de l'étude de PASTOR [46], représenté dans la figure 58 met en évidence les filiations et les corrélations entre les formulations correspondant aux différents modèles.

Nous avons retenu pour notre étude uniquement les modèles correspondant au mécanisme de disparition de la porosité par écoulement plastique (notés 1 2 3 4 et 5 sur la figure 58), car il est généralement admis pour la compression à chaud, que se sont les mécanismes d'écoulement visqueux ou plastique qui prennent le pas sur les phénomènes de diffusion [46].

3-1 - Formulations basées sur un mécanisme d'écoulement visqueux ou plastique

3-1-1 - Formulation de MURRAY, RODGERS et WILLIAMS [133]

Il s'agit de la première formulation théorique du phénomène. Elle découle directement de l'équation établie par MACKENZIE et SHUTTLEWORTH [134] concernant le mécanisme d'écoulement plastique appliqué au frittage naturel.

Le matériau est assimilé à un solide de BINGHAM, caractérisé par les relations suivantes entre vitesse de distorsion $\dot{\epsilon}$ et τ :

$$\begin{aligned} \tau &= \eta_{\infty} \dot{\epsilon} + \tau_c & |\tau| > |\tau_c| \\ \dot{\epsilon} &= 0 & |\tau| < |\tau_c| \end{aligned}$$

où η_{∞} est la viscosité à vitesse de distorsion infinie et τ_c la cission critique. Le mécanisme d'écoulement plastique met en jeu le glissement et la montée des dislocations au sein du cristal et se produit pour une contrainte de cisaillement supérieure à la cission critique τ_c ; le matériau se comporte alors comme un liquide extrêmement visqueux.

La force motrice du frittage naturel est la tension superficielle γ du matériau tandis que la réaction est représentée par la cission. Pour un corps où tous les pores sont sphériques et de même rayon r , la tension superficielle agit lors du frittage sur la surface des pores à la façon d'une pression négative $-\frac{2\gamma}{r}$ régnant à l'intérieur des pores. L'effet de la tension superficielle dans la fermeture des pores est équivalent à l'application d'une pression $+\frac{2\gamma}{r}$ sur la surface du corps. MACKENZIE et SHUTTLEWORTH ont réduit le problème, moyennant un certain nombre d'approximations, au calcul de la vitesse de diminution du rayon r d'un

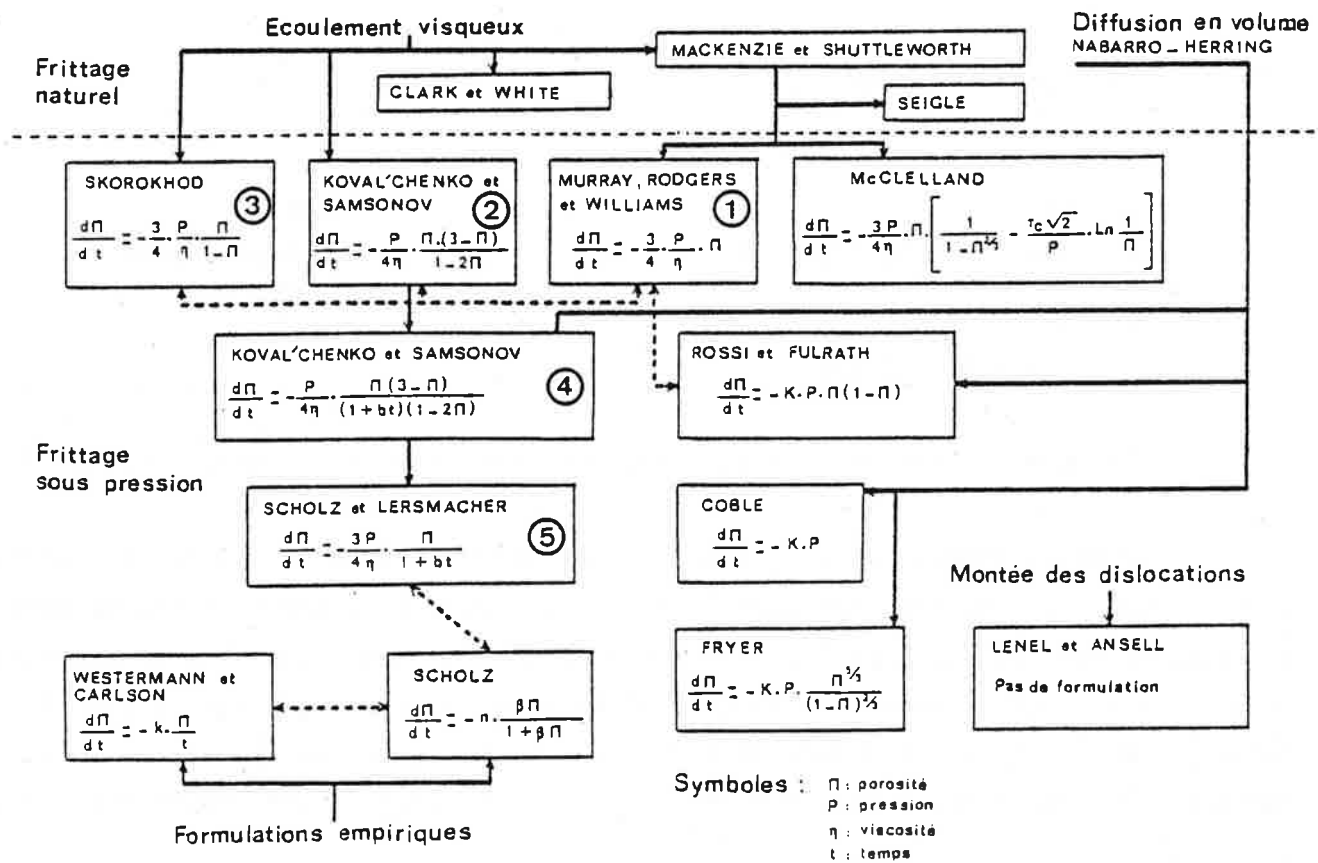


Figure 58 — Modèles de frittage sous charge d'après PASTOR (46).

pore sphérique entouré d'une coque incompressible mais déformable par cisaillement lorsqu'une pression $-\frac{2\gamma}{r}$ se développe dans ce pore. Le résultat de leurs calculs est donné dans la formule ci-dessous :

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{p=0} = \frac{3}{2} \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{1/3} \frac{\gamma n^{1/3}}{\eta_{\infty}} (1-\rho)^{2/3} \rho^{1/3} \left| 1 - a \left(\frac{1}{\rho} - 1\right)^{1/3} \text{Log} \left(\frac{1}{1-\rho}\right) \right|$$

($p = 0$ correspond au frittage naturel)

avec $a = \sqrt{2} \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \frac{\tau_c}{2\gamma n^{1/3}}$

ρ : densité

t : temps

γ : tension superficielle

n : nombre de pores par unité de volume

η_{∞} : viscosité

τ_c : cission critique

Ce modèle n'est valable que dans le stade final de la densification.

MURRAY, RODGERS et WILLIAMS ont considéré que dans le cas de la compression à chaud, la pression appliquée P ($P > 0$) s'ajoute à la pression équivalente $\frac{2\gamma}{r}$ évoquée par MACKENZIE et SHUTTLEWORTH de sorte que c'est une pression hydrostatique $P + \frac{2\gamma}{r}$ qui s'exerce sur la surface externe du modèle. En remplaçant le terme $\frac{\gamma}{r}$ par $\frac{P}{2} + \frac{\gamma}{r}$ et le nombre de pores n par unité de volume par sa valeur en fonction du rayon r des pores ($n = \frac{3}{4\pi r^3} \left(\frac{1-\rho}{\rho}\right)$), les auteurs ont trouvé que l'équation précédente peut se mettre sous la forme :

$$\left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{p>0} = \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{p=0} + \frac{3}{4\eta_{\infty}} P (1-\rho)$$

Cette dernière équation peut elle-même se simplifier si l'on considère que pour le frittage sous charge $P \gg \frac{2\gamma}{r}$ et $P \gg \tau_c$

$$\text{d'où } \left(\frac{d\rho}{dt}\right)_{p>0} = \frac{3P}{4\eta_{\infty}} (1-\rho)$$

par intégration nous obtenons la formule suivante :

$$\text{Log} \left(\frac{1-\rho}{1-\rho_0}\right) = - \frac{3}{4\eta_{\infty}} P \cdot t \quad \text{où } \rho_0 \text{ est la densité relative au temps } t_0.$$

Si l'on définit la porosité π comme étant égale à $1 - \frac{\rho}{\rho_{th}}$ où ρ_{th} est la densité théorique correspondant au matériau compact, l'équation de MURRAY,

RODGERS et WILLIAMS peut se mettre sous la forme :

$$\text{Log } \pi = \text{Log } \pi_0 - \frac{3}{4\eta_\infty} \text{ Pt.}$$

π_0 étant la porosité au temps $t = 0$.

3-1-2 - Formulations de KOVAL'CHENKO et SAMSONOV [135]

Les auteurs font intervenir la variation de la viscosité volumique avec la porosité au cours de la densification. Ils ont introduit dans ce but le second coefficient de viscosité ξ tel que :

$$\xi = 4\eta \frac{(1 - \pi)(1 - 2\pi)}{\pi(3 - \pi)}$$

où η est le coefficient de viscosité laminaire (en cission) du matériau compact et π la porosité.

Le processus de frittage sous charge retenu consiste en un écoulement visqueux volumique sous l'action de la pression extérieure, appliquée à une dispersion de bulles compressibles dans un milieu incompressible. Le travail des forces de tension superficielle est négligé. Le résultat des calculs conduit à la formulation suivante :

$$\frac{d\pi}{dt} = - \frac{P}{4\eta} \frac{\pi(3 - \pi)}{1 - 2\pi}$$

d'où par intégration :

$$\text{Log } (3 - \pi)^{5/3} \cdot \pi^{1/3} = \text{Log } (3 - \pi_0)^{5/3} \pi_0^{1/3} - \frac{P}{4\eta} t.$$

3-1-3 - Formulation de SKOROKHOD [136]

L'étude phénoménologique du frittage sous charge est abordée selon la théorie de FRENKEL (voir référence dans [46]) appliquée à un mécanisme d'écoulement visqueux. Les expressions de η et ξ retenues sont :

$$\eta = \eta_0 (1 - \pi)^2 \quad \xi = \frac{4\eta_0}{3} \left(\frac{1 - \pi}{\pi} \right)^3$$

où η_0 est la viscosité au temps $t = 0$.

L'expression de l'équation cinétique obtenue dans le cas du frittage sous charge est :

$$\frac{d\pi}{dt} = - \frac{3P}{4\eta_0} \frac{\pi}{1 - \pi}$$

soit sous la forme intégrée :

$$\text{Log } \pi - \pi = \text{Log } \pi_0 - \pi_0 - \frac{3P}{4\eta} t.$$

Nous n'avons pas retenu parmi les formulations du frittage sous charge basées sur le mécanisme d'écoulement plastique celle de Mc CLELLAND (voir référence dans [46]) car les hypothèses faites par l'auteur sont controversées.

3-2 - Formulations basées sur un mécanisme d'écoulement visqueux lié à un mécanisme de diffusion en volume (microfluage)

3-2-1 - Formulation de KOVAL'CHENKO et SAMSONOV [135]

partant de l'équation $\frac{d\pi}{dt} = - \frac{P}{4\eta} \frac{\pi (3 - \pi)}{1 - 2\pi}$ (voir § 3-1-2, chapitre III)

KOVAL'CHENKO et SAMSONOV donnent une expression de la viscosité à partir du mécanisme de NABARRO-HERRING [137,138] tenant compte de la diffusion des atomes et des lacunes qui se produit pour les matériaux cristallins, au sein du grain par diffusion en volume.

$$\eta = \frac{k T R^2}{10 D \Omega}$$

avec k = constante de BOLTZMANN

R = grosseur du grain

D = coefficient d'autodiffusion

Ω = volume atomique

D'autre part les auteurs font intervenir la croissance des grains en fonction du temps t , suivant $R^2 = R_0^2 (1 + bt)$, pour donner une expression de η qui évolue en fonction du temps :

$$\eta = \frac{R_0^2 (1 + bt) kT}{10 D \Omega}$$

soit : $\eta = \eta_0 (1 + bt)$

où η_0 est la viscosité au temps $t = 0$

R_0 = grosseur du grain au temps $t = 0$

b est une constante.

L'équation traduisant le frittage s'écrit alors :

$$\frac{d\pi}{dt} = - \frac{P}{4 \eta_0 (1 + bt)} \cdot \frac{\pi (3 - \pi)}{1 + 2\pi}$$

Soit par intégration :

$$\text{Log } (3 - \pi)^{5/3} \cdot \pi^{1/3} = \text{Log } (3 - \pi_0)^{5/3} \cdot \pi_0^{1/3} - \frac{P}{4\eta_0 b} \cdot \text{Log } (1 + bt)$$

3-2-2 - Formulation de SCHOLTZ et LERSMACHER | 139 |

Il s'agit d'une formulation empirique observée dans le cas du frittage sous charge de carbures métalliques pour lesquels :

$$\pi = \pi_0 (1 + \beta t)^{-n} \quad \text{ou} \quad \text{Log } \pi = \text{Log } \pi_0 - n \text{Log } (1 + \beta t)$$

où β est une constante empirique

et n un coefficient caractéristique du matériau.

Les auteurs ont montré par ailleurs que cette équation peut se déduire de celle de KOVAL'CHENKO et SAMSONOV (voir § 3-1-2) si l'on reprend les calculs de ces derniers en utilisant l'expression :

$$\xi = \frac{4\eta_0}{3} \cdot \frac{1 - a\pi}{\pi}$$

adoptée par différents auteurs.

D'autres modèles existent, ils tentent en général de trouver des renseignements sur les mécanismes de déformation à partir des études cinétiques. Les modèles les plus récents s'orientent pour cela vers des études (en général pour une porosité fixée) de la cinétique en fonction de la pression exercée. Or il se trouve que les approches ne permettent pas de mieux trancher sur les mécanismes tant le nombre de paramètres à prendre en compte est élevé. De plus, l'introduction d'une variable supplémentaire : la pression qui dans nos essais est toujours de 32,5 MPa aurait augmenté considérablement le nombre des expérimentations, dépassant alors le cadre de notre étude.

Nous nous tiendrons donc à cinq modèles, pour une pression de 32,5 MPa et l'on montrera qu'aucune des expressions ne s'applique mieux que les autres.

4 - ETUDE EXPERIMENTALE DE LA CINETIQUE DU FRITTAGE SOUS CHARGE

4-1 - Aspect phénoménologique observé

4-1-1 - Préparation d'échantillons à partir de mélanges de poudres de bore et de carbure de bore " B_4C " (20 at.C%)

L'étude concerne des échantillons de carbure de bore ($8,8 \text{ at.C\%} \leq |C| \leq 20,0 \text{ at.C\%}$) qui ont été préparés, par compression à chaud, à une température de l'ordre de 2000 à 2100°C (cf. Tableau 10).

- Pour les compositions riches en carbone, l'obtention de matériaux de densité théorique ne pose pas de problèmes particuliers.

- Par contre les échantillons obtenus pour les compositions riches en bore possèdent, suivant les cas, une densité qui est de l'ordre de 90 à 98 % de la densité théorique (cf. Tableau 10 : densité mesurée, § 2-3-4, chapitre II, densité théorique). L'observation des micrographies effectuées sur des échantillons de ce type montre une porosité inter et intragranulaire (cf. figure 50). Cette porosité est liée au fait que nos poudres de départ ne sont pas homogènes car elles sont constituées de mélanges de poudres de bore et de carbure de bore. L'homogénéisation qui s'effectue au cours du frittage sous charge entraîne un transport de matière et une coalescence des pores par effet KIRKENDALL. Nous pouvons de plus observer sur la figure 50 que la porosité intragranulaire est liée à un grossissement des grains qui s'est effectué au cours du frittage. Les pores, qui ont tendance à se sphéroïdiser, sont alors situés à une distance très grande des joints des grains et ils deviennent difficiles sinon impossibles à éliminer par un mécanisme de diffusion des lacunes de la surface des pores vers les joints du fait de la longueur du trajet de diffusion.

4-1-2 - Optimisation de la poudre à fritter : utilisation de poudres préallliées

Pour éviter la coalescence des pores observée précédemment, nous avons utilisé une poudre préallliée (taille des grains inférieure à $1 \mu\text{m}$), issue du broyage d'un échantillon fritté qui a été préparé à partir d'un mélange de poudres de bore et de carbure de bore " B_4C " (20 at.C%). L'échantillon obtenu (échantillon n° 18, tableau 10) possède une densité égale à $2,480 \text{ g.cm}^{-3}$ (soit $\rho \approx 99,9 \%$ $\rho_{\text{théorique}}$). Les micrographies effectuées sur cet échantillon sont semblables à celles qui ont été obtenues pour les échantillons de compositions riches en carbone (cf. figure 49) et ne présentent pas de porosité intra et intergranulaire. Il semble que l'on a intérêt à utiliser des poudres préallliées homogènes si l'on veut obtenir rapidement des composés riches en bore par compression à chaud avec une densité proche de la densité théorique.

4-2 - Cinétique de la compression à chaud

4-2-1 - Méthode de calcul utilisée

Les calculs permettant l'étude de la cinétique de la compression à chaud ont été effectués par ordinateur en utilisant un langage A.P.L.[47,174] ainsi qu'une sortie graphique. Nous avons utilisé une formule simplifiée pour le calcul de la porosité de nos échantillons (cf. annexe III).

Les domaines de validité de chaque modèle théorique concernant la cinétique du frittage sous charge doivent correspondre à des droites (tableau 22).

n° modèle	expression du modèle théorique			
1 133	$\text{Log } \Pi_t$	$= \text{Log } \Pi_0$	$- \frac{3P}{4\eta}$	t
2 135	$\text{Log}(3-\Pi_t)^{5/3} \Pi_t^{1/3}$	$= \text{Log } (3-\Pi_0)^{5/3} \Pi_0^{1/3}$	$- \frac{P}{4\eta}$	t
3 136	$\text{Log } \Pi_t - \Pi_t$	$= \text{Log } \Pi_0 - \Pi_0$	$- \frac{3P}{4\eta}$	t
4 135	$\text{Log}(3-\Pi_t)^{5/3} \Pi_t^{1/3}$	$= \text{Log } (3-\Pi_0)^{5/3} \Pi_0^{1/3}$	$- \frac{P}{4B\eta_0}$	$\text{Log } (1+Bt)$
5 137	$\text{Log } \Pi_t$	$= \text{Log } \Pi_0$	$- N \times$	$\text{Log } (1+\epsilon t)$
régression linéaire étudiée	Y	$= b$	$- a$	x

Π_0 : porosité à vert (porosité calculée selon chaque modèle au temps $t = 0$)

B , N et ϵ sont des constantes.

TABLEAU 22 - Etude de la cinétique de la compression à chaud : modèles utilisés.

Le traitement informatique permet de tracer directement les courbes à partir des données, de sélectionner les domaines de validité des différents modèles et de calculer le coefficient de régression de chaque droite expérimentale observée.

Nous avons reporté sur les figures 59, 60 et 61 les courbes correspondant à la cinétique de densification :

- des échantillons n° 18 et 24 du tableau 10 (moules revêtus de nitrure de bore)
- et des échantillons "B₄C (1)" et "B₄C (2)" qui ont été préparés par compression à chaud (moules en graphite, 2100°C ; 32,5 MPa ; 30 mn pour "B₄C (1)" ; 60 mn pour "B₄C (2)") à partir de poudre de carbure de bore QUARTZ et SILICE (cf. tableau 1) dont le carbone libre a été éliminé par flottation dans un mélange de dibromoéthane 1,2 et de tétrabromoéthane 1,1,2,2 (cf. § 2-5-2, chapitre I).

4-2-2 - Elimination de la porosité au cours du frittage sous charge

La figure 59 présente l'évolution de la porosité en fonction du temps :

- Ce sont les échantillons riches en carbone ("B₄C (1)" et "B₄C (2) : 20 at.C%) préparés à partir de poudres préallliées du commerce qui se densifient le plus rapidement (courbes 3 et 4). Pour ces deux échantillons les densités obtenues en fin du frittage sont respectivement de 99,0 et de 99,2 % de la densité théorique (soit 2,52 g.cm⁻³ : § 2-3-4, chapitre II) pour "B₄C (1)" et "B₄C (2)". Il faut noter que nous avons obtenu, dans des conditions sensiblement identiques, des échantillons de densités plus élevées égales à 100 % de la densité théorique (échantillons n° 43 et 44, tableau 10).

- La courbe correspondant à la densification la moins rapide a été obtenue pour l'échantillon n° 24 du tableau 10 (courbe 2) qui a été préparé à partir d'un mélange de poudres de bore CERAC et de carbure de bore QUARTZ et SILICE. Ce résultat est la conséquence de l'évolution lente de la porosité intragranulaire liée à l'effet KIRKENDALL et au grossissement des grains observé sur ce type d'échantillon (cf. § précédents). Il faut remarquer que si la densité de cet échantillon est atteinte après 60 mn de frittage sous charge à 2100°C (soit 2,49 g.cm⁻³ pour 13,4 at.C%, § 2-3-4, chapitre II), il n'en a pas été de même pour d'autres échantillons dont la teneur est comprise entre 8,8 et 17 at.C% qui ont été préparés dans une matrice revêtue de nitrure de bore.

Par exemple l'échantillon n° 25 (tableau 10) de densité finale 2,437 g.cm⁻³ (soit 97,7 % de la densité théorique : 2,494 g.cm⁻³ pour 14,4 at.C%) a été obtenu après 120 mn de frittage sous charge dans des conditions identiques à celles mises en oeuvre pour l'échantillon n° 24, soit 2100°C et 32,5 MPa. Cette dispersion des résultats résulte à notre avis d'une mauvaise transmission de la pression au niveau

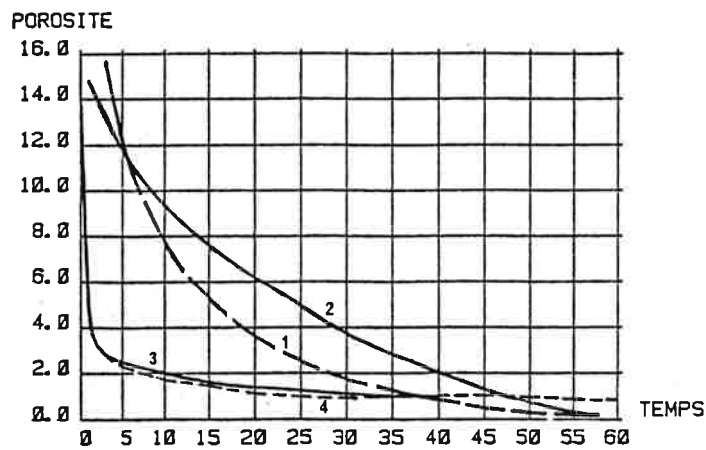


Figure 59 – Courbes $\pi = f(t)$

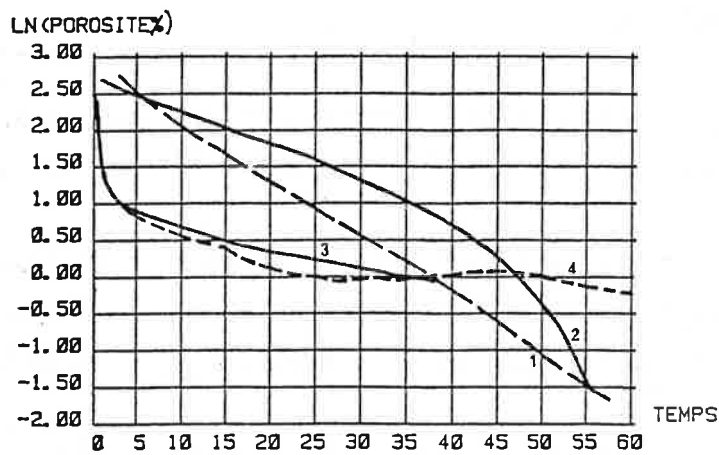


Figure 60 – Courbes $\text{Log}(\pi) = f(t)$

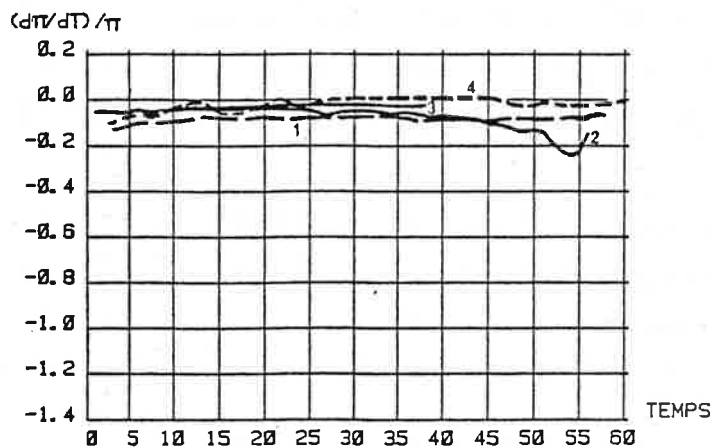


Figure 61 – Courbes $(d\pi/dT)/\pi = f(t)$

- 1 échantillon n°18, tableau 10
- 2 échantillon n°24, tableau 10
- 3 échantillon B₄C (1)
- 4 échantillon B₄C (2)

de l'échantillon du fait de la présence de forces de frottements importantes entre le nitrure de bore constituant le revêtement intérieur de la matrice et le nitrure de bore situé entre le piston en graphite et l'échantillon (cf. § 1-2-1-3, chapitre I).

- L'échantillon n° 18 (courbe 1) a été obtenu dans des conditions sensiblement différentes de celles mises en oeuvre précédemment :

- * la poudre préalliée a été préparée par broyage, malgré sa finesse (taille des grains inférieure à $1\text{ }\mu\text{m}$), elle est plus grossière que les poudres préparées par magnésiothermie (cf. Tableau 1).

- * la température de frittage : 2016°C est légèrement inférieure à celle des essais précédents.

Après compression à chaud, la densité finale de l'échantillon est égale à la densité théorique soit $2,49\text{ g.cm}^{-3}$ (cf. § 4-1-2, chapitre III).

La disparition de la porosité est cependant moins rapide que dans le cas des poudres préallières plus riches en carbone (" $\text{B}_4\text{C}(1)$ " et " $\text{B}_4\text{C}(2)$ "), ce qui peut être attribué au matériau lui-même ou à la température mise en oeuvre.

A noter que de telles courbes grâce à leur reproductibilité (courbes 3 et 4) permettent l'identification de l'origine du matériau fritté (ici magnésiothermie, ou poudre préalliée).

4-2-3 - Formulation théorique du frittage sous charge

Nous avons appliqué à l'échantillon " $\text{B}_4\text{C}(1)$ " les formulations théoriques, présentées dans le tableau 22, qui concernaient le dernier stade du frittage sous charge :

- Les domaines de validité des différents modèles étudiés correspondent à l'intervalle de porosité compris entre $1,5.10^{-2}$ à $0,9.10^{-2}$ (soit 98,5 à 99,1 % de la densité théorique) pour les modèles 1, 2 et 3 et de $2,5.10^{-2}$ à $0,9.10^{-2}$ (soit 97,5 à 99,1 % de la densité théorique) pour les modèles 4 et 5 (Tableau 22).

- La viscosité calculée selon les modèles 1, 2 et 3 est identique et est de l'ordre de $6,2.10^{11}$ poises.

- Les coefficients de corrélation des régressions linéaires se rapportant à l'application de tous les modèles présentés dans le tableau 22 sont de l'ordre de 0,99. Nous n'avons donc pas pu distinguer par le calcul quelle est

l'hypothèse théorique, mécanisme d'écoulement visqueux seul ou combiné à un mécanisme de diffusion en volume, qui est la plus adaptée à décrire la cinétique du dernier stade de frittage du carbure de bore " B_4C " (20 at.C%) [47]. Cette observation est en accord avec la remarque, effectuée antérieurement par PASTOR [46], concernant les modèles basés sur le mécanisme d'écoulement visqueux qui se ramènent à la formulation de MURRAY et de ses collaborateurs [133] lorsque la porosité devient très faible ($\Pi \ll 1$).

Les calculs effectués pour des échantillons plus riches en bore sont analogues ; la figure 60 présente les courbes exprimant le logarithme de la porosité (exprimée en pour cent) en fonction du temps (modèle de MURRAY) pour les échantillons n° 18 et 24 (tableau 10) et les échantillons " $B_4C(1)$ " et " $B_4C(2)$ " (cf. § 4-2 chapitre III).

Pour ce qui concerne l'échantillon n° 24 (échantillon préparé à partir d'un mélange de poudres de bore et de carbure de bore), le domaine de validité du modèle de MURRAY [133] se situe dans l'intervalle de porosité compris entre 0,15 et 0,03 (soit 85 à 97 % de la densité théorique). La forme de la courbe correspondant au stade ultime de la densification est sans doute liée à la variation d'un des paramètres du frittage sous charge : température ou pression, ou à la fissuration du nitrure de bore constituant le revêtement du moule.

Dans le cas de l'échantillon n° 18 (échantillon préparé à partir d'une poudre préalliée) la courbe qui représente la variation du logarithme de la porosité en fonction du temps est une droite dans un domaine de porosité compris entre 0,10 et 0 (soit 90 à 100 % de la densité théorique).

La figure 61 présente la variation de l'expression $(d\Pi/dt)/\Pi$ en fonction du temps. Cette expression doit être constante et égale à $-\frac{3P}{4\eta}$ lorsque le modèle de MURRAY est vérifié [133] (cf. § 3-1-1, chapitre III). Comme nous l'avons vu précédemment, en fin de compression, seul l'échantillon n° 24 ne se comporte pas de la façon prévue par le modèle de MURRAY.

Le calcul de la viscosité à 2100°C a été effectué pour des échantillons dont la composition est comprise entre 8,8 et 20,0 at.C%. Si l'on fait abstraction des problèmes de transmission de la pression à l'intérieur du moule, il semble que la viscosité du carbure de bore diminue quand la teneur en carbone augmente ($\eta = 4,8.10^{11}$, $4,4.10^{11}$, $4,1.10^{11}$, $3,9.10^{11}$, $2,6.10^{11}$, $2,9.10^{11}$, $2,4.10^{11}$ et $2,6.10^{11}$ poises, respectivement pour les échantillons 17, 18, 22, 26, 34, 37, 39 et 44 du tableau 10). La valeur de la viscosité élevée ($\eta = 6,2.10^{11}$ poises)

obtenue pour l'échantillon "B₄C(1)" (cf. § 4-2-3, chapitre III) est sans doute liée aux problèmes de transmission de la pression, ce qui a déjà été observé précédemment dans le cas des moules revêtus de nitrure de bore.

Dans le modèle proposé par MURRAY [133] la viscosité intervient au dénominateur de la pente de la droite : $\text{Log } \Pi = \text{Log } \Pi_0 - \frac{3P}{4\eta} t$. Il semble donc en première analyse que les composés riches en carbone, possédant la viscosité la plus faible, soient plus facilement densifiables par frittage sous charge que les composés riches en bore.

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DU CARBURE DE BORE

CHAPITRE IV

ETUDE DES PROPRIETES PHYSIQUES DU CARBURE DE BORE

1 - ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES

1-1 - Microdureté du carbure de bore " B_4C "

Les valeurs donnant la microdureté du carbure de bore " B_4C " (20 at.C%) sont très différentes suivant les auteurs. LIPP [7,21] fait référence à des données bibliographiques allant de 2000 à 8000 $kg.mm^{-2}$. Seuls le diamant et le nitrure de bore cubique sont plus durs [141]. Pour expliquer la disparité des valeurs de la littérature, nous avons étudié l'influence respective de la charge appliquée et de l'état de surface de l'échantillon sur la valeur de la microdureté KNOOP.

1-1-1- Influence du mode de polissage

Nous avons examiné dans un premier temps (Tableau 23, figure 62) l'influence du polissage électrolytique sur la microdureté d'un carbure de bore fondu au canon à électrons de formule $B_{3,95}C$ (20,2 at. C %) (échantillon n° 9, tableau 6). Ce carbure de bore présentait après un polissage mécanique une surface lisse sans joint de grains apparent et sans rainure sa microdureté KNOOP sous une charge de 200 g était : $HK_{200\ g} = 3770 \pm 80\ kg.mm^{-2}$. Au bout de 15 secondes d'attaque, les grains sont apparus, la dureté a diminué brusquement pour se stabiliser après une minute de polissage vers $HK_{200\ g} = 2830 \pm 60\ kg\ mm^{-2}$.

On constate une variation importante de la microdureté, de l'ordre de 25 %, entre un polissage mécanique et un polissage électrolytique, ce qui met en évidence un écrouissage des couches superficielles résultant du polissage mécanique. De plus la dispersion des résultats est moindre après un polissage électrolytique.

La profondeur des empreintes étant de l'ordre du micron, il est donc particulièrement important de connaître le mode de préparation des échantillons pour étudier les caractéristiques des couches superficielles.

t (secondes)	HK _{200 g} (kg/mm ²)
0	3770 ± 80
15	3060 ± 70
30	2830 ± 60
60	2890 ± 50
120	2840 ± 50
240	2840 ± 60

TABLEAU 23 - Influence du temps de polissage électrolytique sur la microdureté du carbure de bore "B₄C" (20 at.C%).

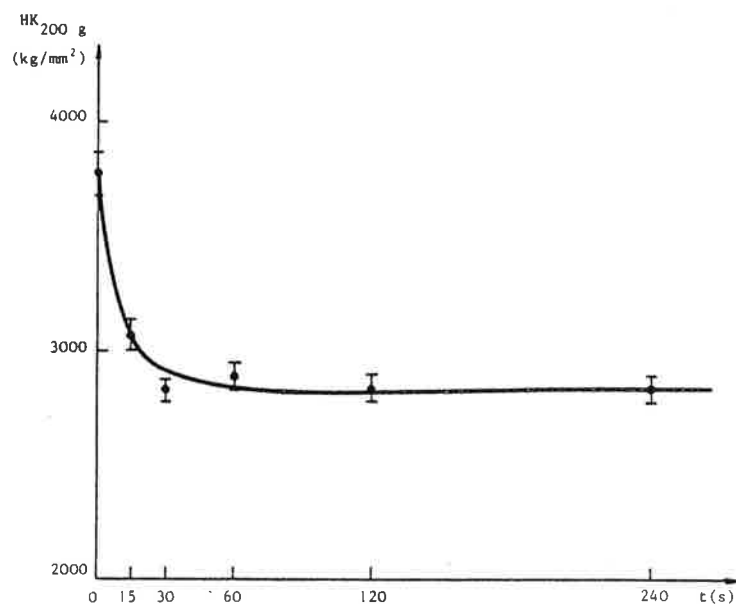


Figure 62 — Influence du temps de polissage électrolytique sur la microdureté du carbure de bore «B₄C» (20 at C%).

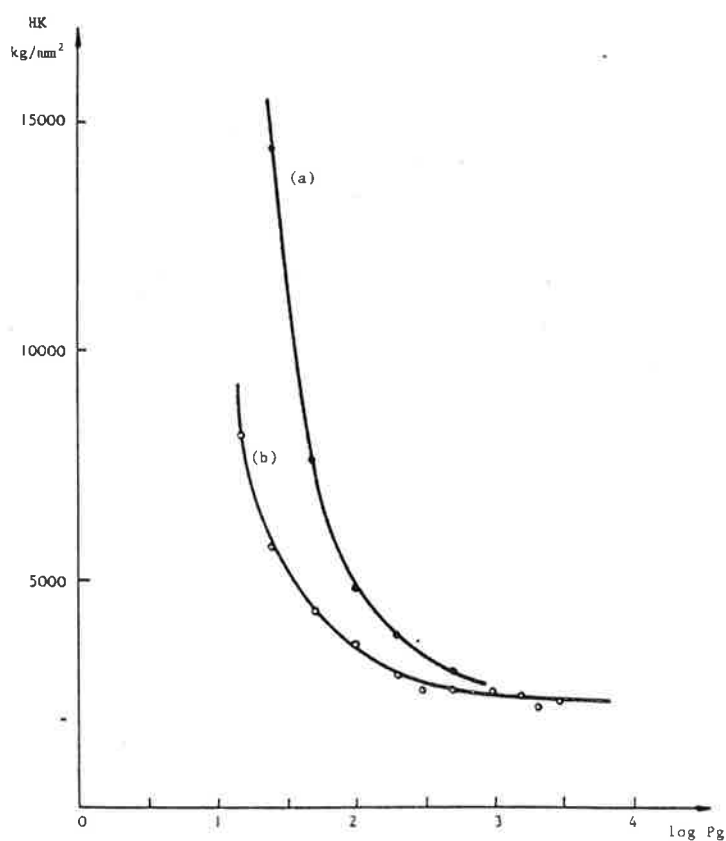


Figure 63 — Influence de la charge sur la microdureté du carbure de bore «B₄C» (20 at C%)

- a) après polissage mécanique,
- b) après polissage électrolytique.

Une empreinte de microdureté est le résultat d'une déformation plastique dont l'élément de base est en quelque sorte représenté par les dislocations mobiles [142]. Les nombreuses dislocations existant dans un joint de grains vont avoir tendance à intercepter ces dislocations mobiles et ainsi augmenter la résistance à la déformation en diminuant la plasticité.

Il en résulte qu'une diminution de la taille des grains va avoir tendance à augmenter la dureté du produit étudié. C'est ce qui se produit expérimentalement pour l'écrouissage : la couche superficielle se composerait d'après RAETHER [143] d'une multitude de petits cristaux ayant une orientation désordonnée, librement étalés sur la surface, comblant les parties creuses des rayures et les joints de grains, égalisant et lissant la surface. C'est ainsi que les rayures et les joints de grains entièrement disparus réapparaissent après une légère attaque électrolytique. Le diamètre des cristallites va en augmentant vers l'intérieur de l'échantillon pour passer progressivement à la valeur des grains non perturbés.

L'élimination de la couche écrouie va entraîner une augmentation importante de la taille des grains à la surface de l'échantillon ce qui a pour conséquence directe une diminution de la microdureté. La microdureté de la zone non perturbée par le polissage mécanique est $HK_{200\text{ g}} = 2840 \pm 60 \text{ kg/mm}^2$, et la taille des grains observés est comprise entre 100 et 5000 μm^2 . L'écart, de l'ordre de 25 %, entre les valeurs de la microdureté pour deux préparations métallographiques différentes est très important et explique en partie la disparité des résultats donnés dans la littérature.

Le même phénomène a été observé lors de l'étude d'échantillons constitués de bore pur, poly ou monocristallin [88].

1-1-2 - Influence de la charge

Sur le même échantillon, nous avons dans le cas d'un polissage mécanique et d'un polissage électrolytique de 2 mn, examiné l'influence de la charge sur la microdureté KNOOP.

Dans le cas particulier du polissage électrolytique, nous avons éliminé l'influence de la taille des grains en effectuant nos essais sur des cristaux de dimensions comparables et très supérieures aux diamètres des empreintes.

Les résultats présentés dans les tableaux 24, 25 et la figure 63 montrent que l'influence de l'écrouissage sur la microdureté est beaucoup plus importante dans le domaine des "faibles charges", car les empreintes les moins profondes sont les plus affectées par l'état de surface de l'échantillon.

Les valeurs de la microdureté en fonction de la charge, expliquent elles aussi la disparité des résultats de la bibliographie. Nos résultats sont assez semblables à ceux de THIBAUT [144] pour la dureté KNOOP ; mais sont différents de ceux de LIPP [7,21] : dans le domaine des faibles charges, nous n'avons pas observé de "palier" de microdureté entre 25 et 50 g. Les courbes donnant $\log P$ en fonction de $\log L$ (figure 64) montrent que dans le domaine des charges étudiées, la microdureté n'obéit pas à la loi de KICK : $P = a L^2$ mais plutôt à la loi de MEYER : $P = a L^n$.

En conséquence la microdureté KNOOP : $HK = \frac{14230 P}{L^2}$ n'est pas indépendante de la charge appliquée. Pour $n < 2$ la valeur de la microdureté augmente quand la charge diminue.

Nous observons pour nos échantillons deux valeurs de n différentes pour chaque courbe $\log P = f(\log L)$ (Tableau 26) : $n = 1,01$ et $1,75$, après polissage mécanique ; $n = 1,20$ et $1,80$, après polissage électrolytique. La variation de la microdureté en fonction de la charge n'est donc pas comparable dans le domaine des charges étudiées, de plus les valeurs de n peuvent être très différentes selon le mode de préparation des échantillons. Il est donc très important, si l'on veut comparer des mesures de microdureté sur deux échantillons différents, d'opérer à charge constante, et avec une préparation métallographique identique.

1-2 - Microdureté du carbure de bore à l'intérieur du domaine d'existence de la phase

Il existe dans la littérature plusieurs études relatives à l'influence de la composition sur la microdureté du carbure de bore à l'intérieur du domaine d'homogénéité de la phase [21,77,79,90,107].

Les résultats présentés sont contradictoires ; ils peuvent ne pas être significatifs du fait de la dispersion des mesures [77]. Certaines études ont montré que, dans le domaine d'homogénéité de la phase, la microdureté :

charge P (g)	diagonale L (μm)	HK kg/mm ²
25	5,03	14400 ± 1800
50	9,80	7580 ± 1040
100	17,31	4790 ± 370
200	27,51	3770 ± 80
500	49,09	2960 ± 110

TABEAU 24 - Polissage mécanique : Influence de la charge sur la microdureté KNOOP du carbure de bore "B₄C"

charge P (g)	diagonale L	HK (kg/mm ²)
15	5,15	8140 ± 600
25	8,00	5690 ± 460
50	12,94	4320 ± 470
100	19,94	3580 ± 60
200	31,68	2840 ± 60
300	41,26	2520 ± 150
500	52,57	2580 ± 140
1000	75,33	2510 ± 200
1555	96,30	2400 } précision
2000	116,26	2110 } non
2955	136,25	2270 } déterminable

TABEAU 25 - Polissage électrolytique ; Influence de la charge sur la microdureté KNOOP du carbure de bore "B₄C"

	Polissage mécanique		Polissage électrolytique	
charges en g	15 + 150	150 + 500	15 + 150	150 + 3000
n	1,01	1,75	1,20	1,80

TABEAU 26 - Valeurs de n, en fonction de la charge appliquée

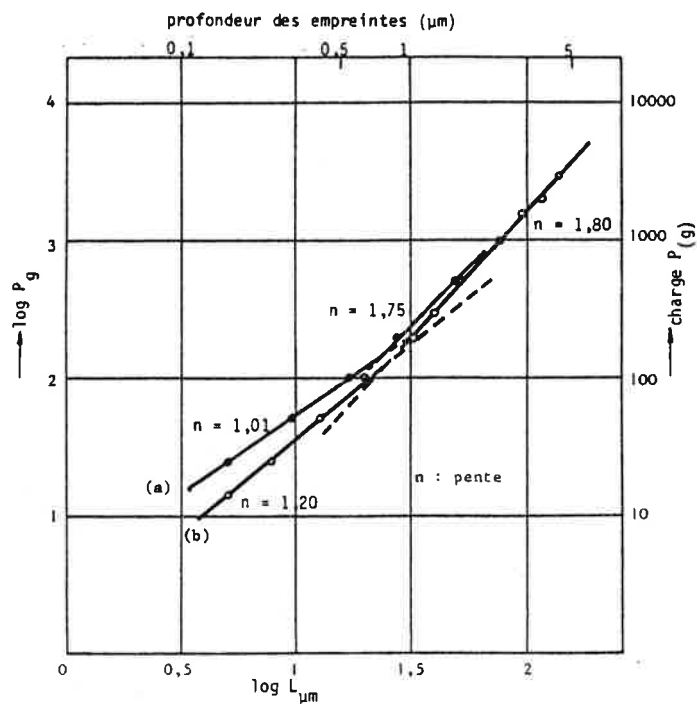


Figure 64 — Courbe $\log P_g = f(\log L_{\mu m})$

- a) après polissage mécanique,
- b) après polissage électrolytique.

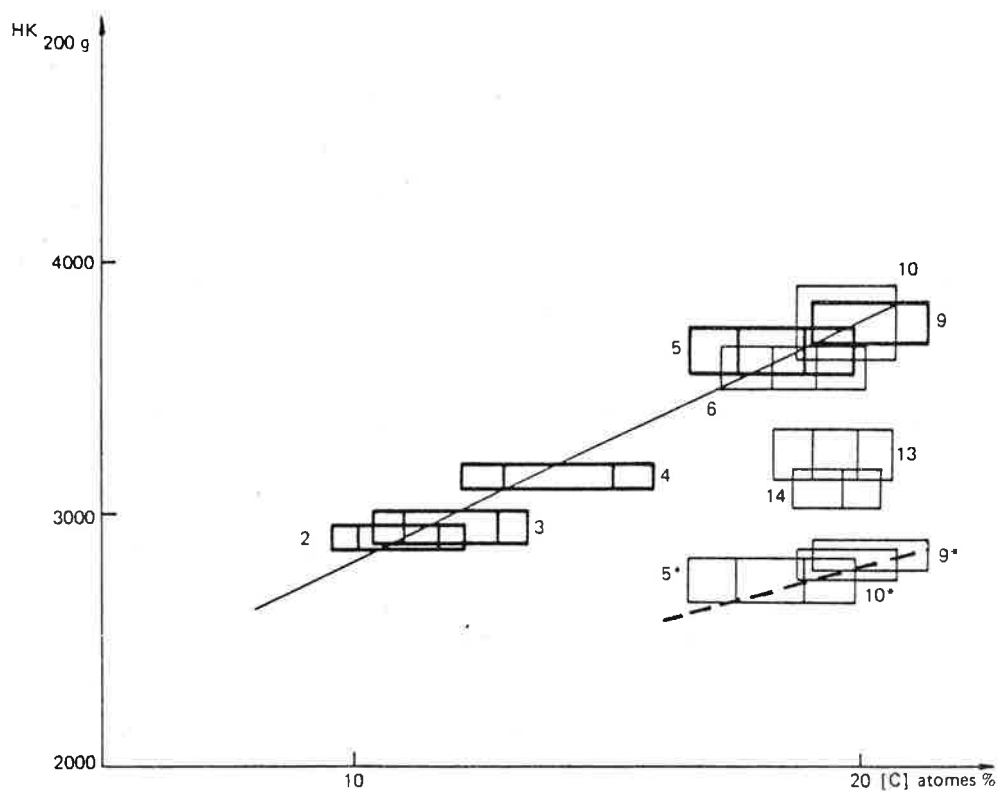


Figure 65 — Microdureté $HK_{200 g} = f([C] \text{ at de C } \%)$

- a) après polissage mécanique.
- b) après polissage électrolytique.*

- reste stable [21]
- augmente avec la teneur en carbone [90]
- diminue avec la teneur en bore [107]

La dispersion des résultats provient à notre avis de la préparation des échantillons. Pour pouvoir comparer les valeurs de la microdureté de plusieurs échantillons de compositions différentes, nous avons maintenu constant tous les facteurs susceptibles d'influencer la mesure : l'étude concerne des échantillons fondus au canon à électrons (voir le tableau 6) qui ont été polis mécaniquement d'une façon identique. Nous avons utilisé une charge de 200 g et effectué les essais en mesurant des empreintes sur des grains voisins ayant une orientation différente pour éliminer l'influence de l'orientation des cristaux.

Nos résultats, (Tableau 27, figure 65) montrent que la valeur de la microdureté KNOOP du carbure de bore augmente avec la teneur en carbone dans le domaine d'homogénéité de la phase et atteint un maximum : $HK_{200\text{ g}} = 3770 \pm 80 \text{ kg.mm}^{-2}$ pour une composition de 20 at.C %. Le minimum observé est égal à $2910 \pm 90 \text{ kg mm}^{-2}$ pour 10,6 at.C %. La variation de l'ordre de 30 % dans le domaine d'existence de la phase est donc très importante.

Pour les compositions proches de 20 atomes de carbone %, nous avons, suivant les échantillons, plusieurs valeurs possibles. Ceci est dû au fait que pour les composés comportant deux phases distinctes : carbure de bore et graphite (échantillons n° 13 et 14, Tableau 6), les précipités de graphite fragilisent les grains de carbure de bore. Pour cette composition, la valeur du maximum de microdureté correspond à un échantillon de carbure de bore homogène et est donc de ce fait la seule significative.

Pour des échantillons comportant du bore et du carbure de bore (échantillons n° 1, 2 et 3, tableau 6) nous avons mis en évidence le carbure de bore par une attaque chimique sélective du bore pendant 1 seconde [63]. (La microdureté KNOOP de ce bore est $HK_{200\text{ g}} = 2460 \pm 40 \text{ kg.mm}^{-2}$).

Dans le tableau 28 et la figure 65 nous avons indiqué des valeurs de microduretés pour des échantillons ayant subi un polissage électrolytique [64].

N° échantillon	composition (atomes de C %)	HK ₂₀₀ g (kg/mm ²)
2	10,1 - 11,7	2910 ± 90
3	11,1 - 12,8	2950 ± 60
4	13,1 - 15,2	3150 ± 50
5	17,6 - 19,0	3650 ± 90
6	18,3 - 19,2	3580 ± 90
9	20,2	3770 ± 80
10	19,8 - 20,0	3740 ± 190
13	19,1 - 20,0	3230 ± 110
14	19,7 - 20,0	3110 ± 80

TABEAU 27 - Microdureté KNOOP HK_{200g} des échantillons de carbure de bore en fonction de la composition en carbone après polissage mécanique. (N° échantillon, voir Tableau 6).

N° échantillon	composition (atomes C %)	HK ₂₀₀ g (kg/mm ²) polissage électrolytique	diminution de la microdureté par rapport aux valeurs HK ₂₀₀ g après polissage mécanique
5	17,6 - 19,0	2730 ± 90	- 25 %
9	20,2	2840 ± 60	- 25 %
10	19,8 - 20,0	2800 ± 60	- 25 %

TABEAU 28 - Microdureté KNOOP HK_{200g} pour des carbures de bore après polissage électrolytique. (N° échantillon, voir Tableau 6).

Les valeurs obtenues dans ce cas sont plus représentatives de la microdureté du carbure de bore car elles permettent de caractériser le matériau qui n'a pas été perturbé par le polissage mécanique.

En comparant ces résultats avec ceux concernant l'étude radiocristallographique et les mesures de la densité, il semble tout à fait logique que le carbure de bore qui possède une maille cristalline minimum et une densité maximum dans le domaine d'homogénéité de la phase soit celui qui présente la plus grande valeur de microdureté.

1-3 - Mécanisme de rupture du carbure de bore (matériau dense)

Le carbure de bore comprimé à chaud présente un faciès de rupture transgranulaire (voir figure 45 et 66). Il faut noter que lors du tronçonnage, effectué dans le cadre de la préparation métallographique des échantillons fondus ou comprimés à chaud, quelques fissures intragranulaires peuvent apparaître (voir figure 23c et 67). Ces observations confirment le caractère "fragile" du matériau et sont en accord avec des études antérieures concernant des échantillons denses [7,53] ; le mécanisme de fissuration du carbure de bore (de densité proche de la densité théorique) se produit par des décohésions transgranulaires.

2 - PROPRIETES ELECTRIQUES ET THERMIQUES DU CARBURE DE BORE

2-1 - Mesure de la conductivité électrique

La mesure de la résistivité électrique d'échantillons comprimés à chaud (échantillons n° 12, 18, 26, 35 et 43, tableau 10, de densité comprise entre 96 et 100 % de la densité théorique) a été effectuée par la méthode de VAN DER PAUW (cf. § 29, chapitre I). Les résultats sont présentés dans la figure 68 . La résistivité électrique diminue quand la température augmente ce qui est en accord avec le caractère semi-conducteur du matériau observé dans les études antérieures concernant le carbure de bore " B_4C " (20 at.C%) [5,7,145,146] et des carbures de bore de différentes compositions [148,149].

Les courbes correspondant à la variation du logarithme de la résistivité et de la conductivité en fonction de l'inverse de la température, sont analogues à celles présentées dans la figure 69. Ces courbes présentent deux domaines pour lesquels le logarithme de la résistivité ou de la conductivité électrique varie linéairement avec l'inverse de la température. En première analyse, ces deux domaines peuvent être attribués respectivement à la conduction extrinsèque due

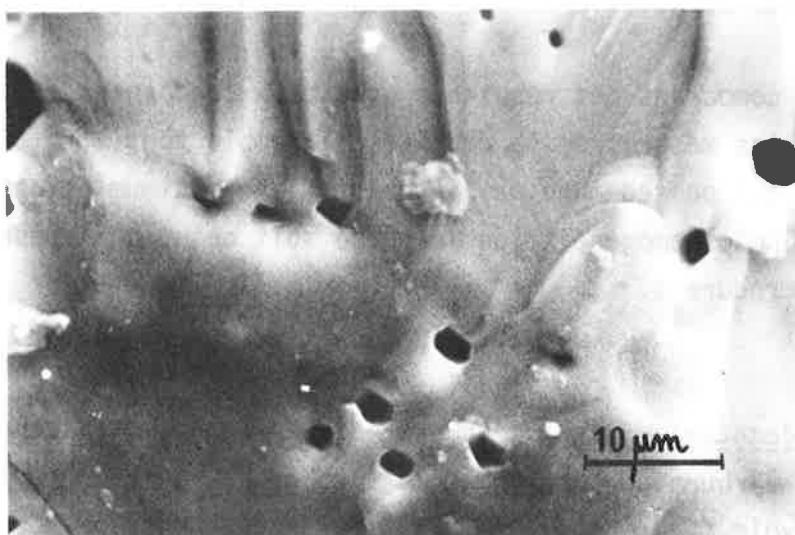


Figure 66 — Examen d'une surface de rupture au microscope à balayage (x1800)
(échantillon n°8, tableau 10).



Figure 67 — Examen métallographique montrant une fissure transgranulaire (x600)
(échantillon n°25, tableau 10, polissage électrolytique).

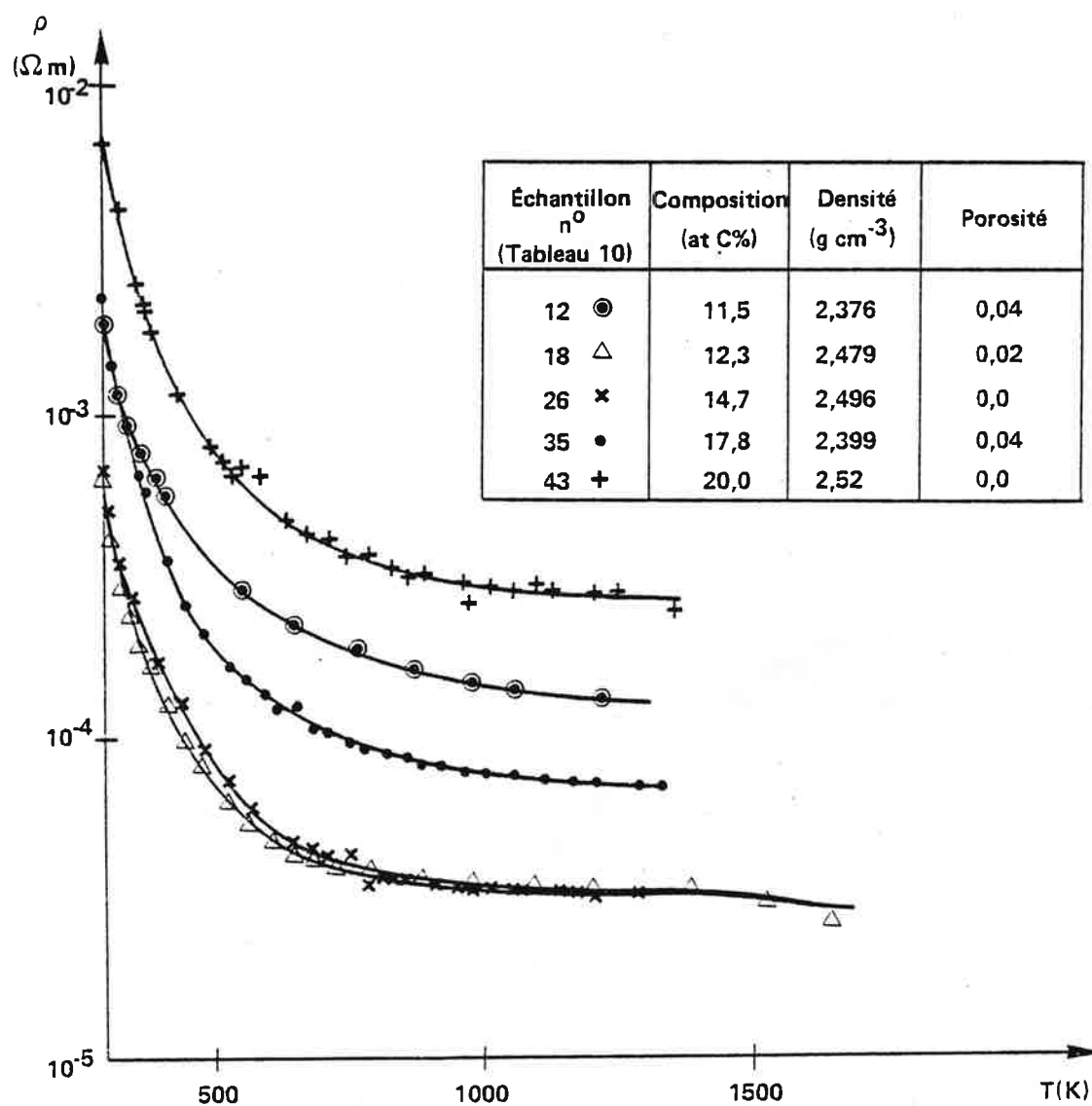


Figure 68 — Variation de la résistivité en fonction de la température
(échantillons n° 12, 18, 26, 35 et 43 tableau 10)

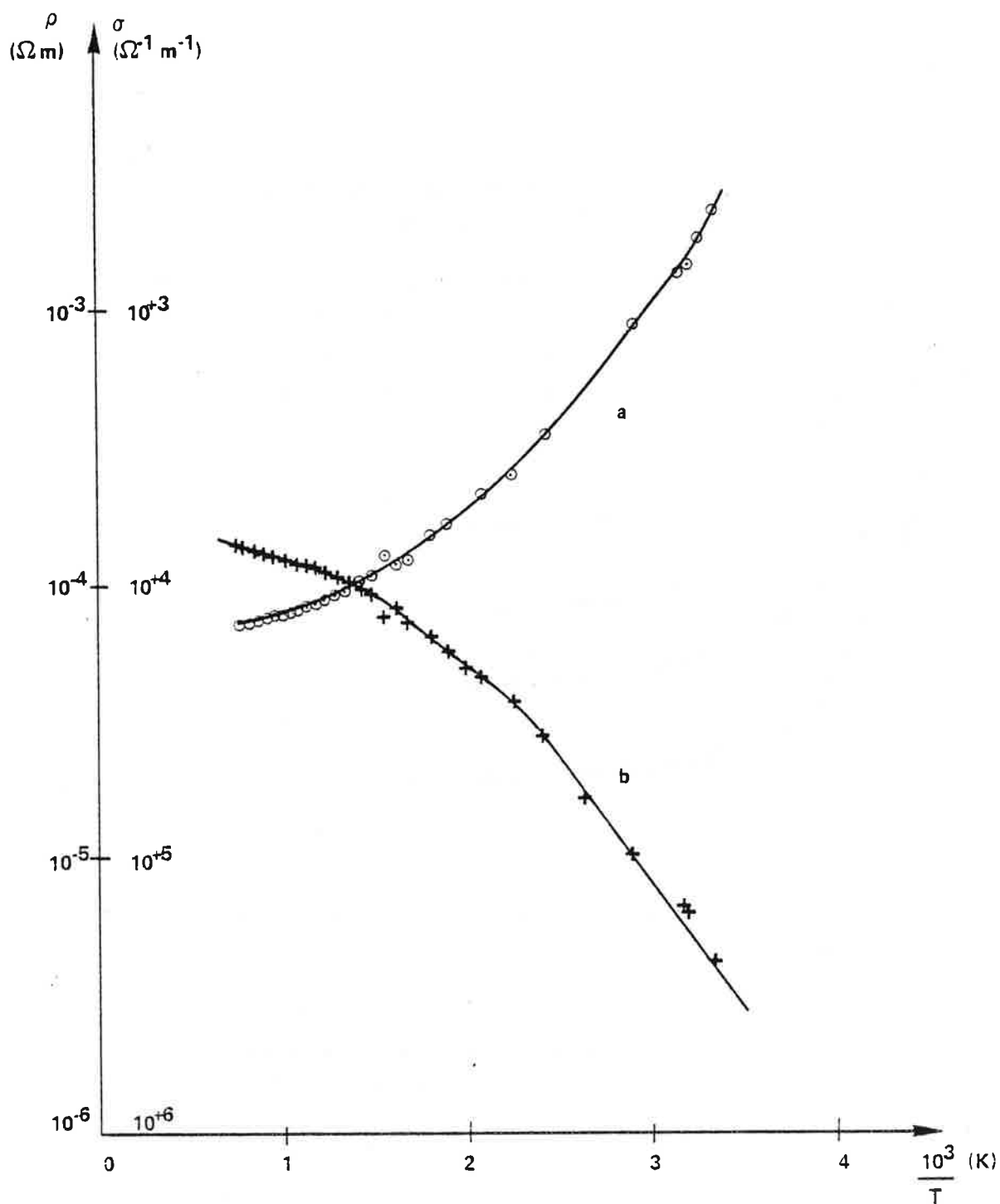


Figure 69 — Variation des propriétés électriques du carbure de bore (échantillon n° 35 tableau 10)

a - Résistivité électrique
b - Conductivité électrique

aux impuretés de 300 à 600K et à un régime d'épuisement du niveau accepteur de 600 à 1250K, le domaine de conductivité intrinsèque n'ayant pas été observé dans le domaine de température étudié (300-1250K).

Les résultats de la littérature concernant la variation de la conductivité électrique en fonction de la teneur en carbone du carbure de bore sont contradictoires :

- la conductivité diminue avec la teneur en carbone [147],
- la conductivité électrique n'est pas une fonction monotone de la teneur en carbone [148],
- la conductivité présente un maximum pour le composé qui contient 13,3 at.C% (du type $B_{13}C_2$) [149].

Nos résultats (figure 70 tableau 28) montrent que la conductivité électrique du carbure de bore semble être une fonction monotone de la teneur en carbone dans les domaines allant de 8,8 à 13,3 at.C% et de 13,3 à 20 at.C%. Pour chaque température, le maximum de la conductivité est observé pour le composé à 13,3 at.C%, cette observation confirme les résultats de l'étude de REYNOLDS et ELSNER [149]. Le tableau 28 présente les valeurs de la conductivité calculées par des régressions linéaires pour les teneurs en carbone respectivement égales à 8,8, 13,3 et à 20 at.C%.

teneur (C at.%) Température (K)	11,5	12,3	14,7	17,8	20,0	8,8*	13,3*	20,0*
300	525	1630	1470	460	135	40	2880	150
500	2900	14000	11500	5000	1250	135	22845	1495
750	5180	24790	25930	12475	2610	165	52040	3075
1000	6755	27800	30775	13950	3290	280	56150	3890
1250	7920	29770	32120	15030	3785	390	58770	4475

(* valeurs obtenues à l'aide de régressions linéaires)

TABEAU 28 : Valeur de la conductivité ($\Omega^{-1}.m^{-1}$) du carbure de bore en fonction de la température (échantillons n° 12, 18, 26, 35 et 43, tableau 10)

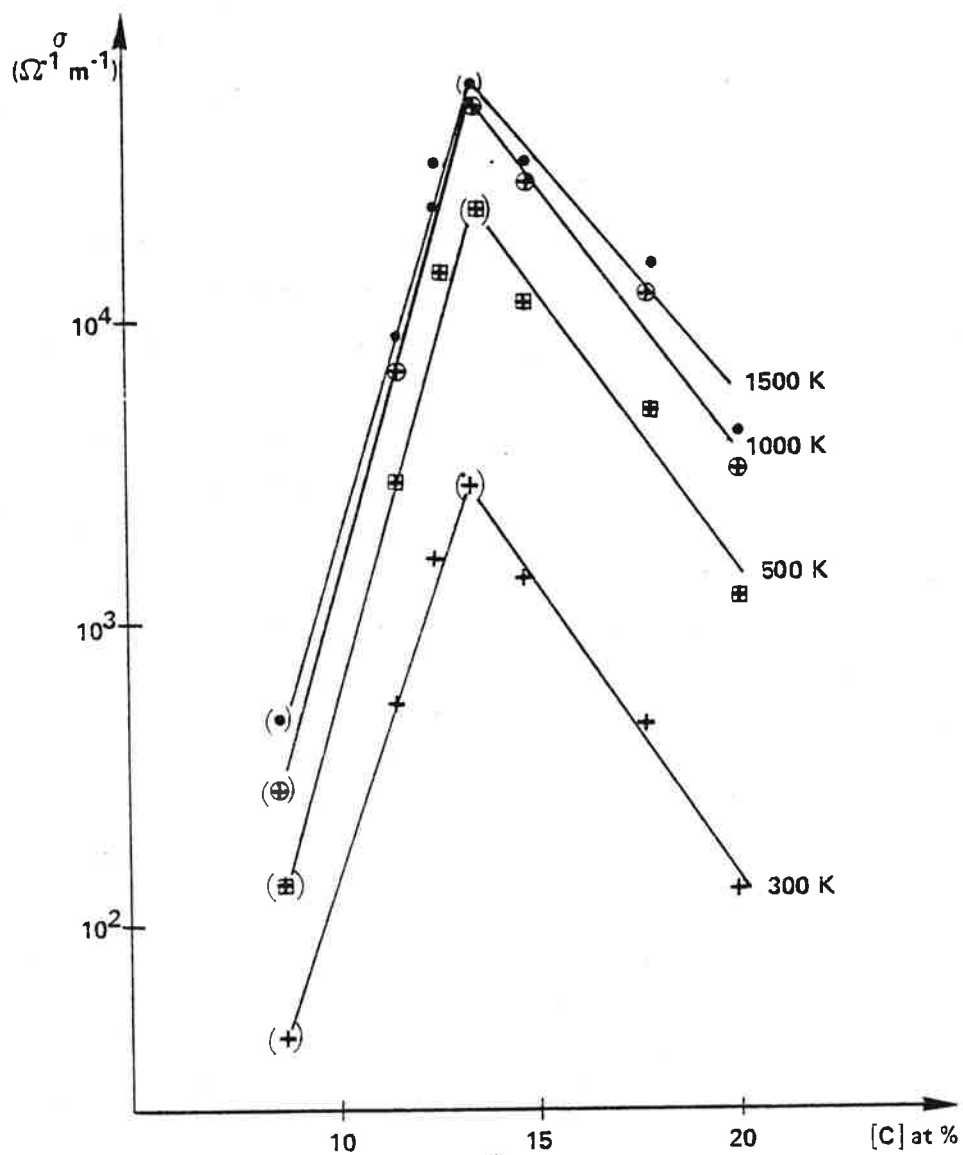


Figure 70 — Conductivité électrique du carbure de bore en fonction de la teneur en carbone.
(échantillons n°12, 18, 26, 35 et 43 tableau 10)

A température ambiante, la valeur de la résistivité électrique du carbure de bore est comprise entre $3.10^{-4} \Omega m$ pour le composé contenant 13,3 at.C% et $2,5.10^{-2} \Omega m$ pour le composé contenant 8,8 at.C%, la résistivité électrique du composé "B₄C" (20 at.C%) est égale à $7,4.10^{-3} \Omega m$.

La figure 71 présente l'ensemble des résultats de la littérature concernant les valeurs de la résistivité obtenues à température ambiante pour des échantillons de différentes teneurs en carbone [76,77,148]. Mis à part les résultats de l'étude de SAMSONOV et de ses collaborateurs [76], nos résultats sont en assez bon accord avec ceux des travaux antérieurs.

2-2 - Mesure du pouvoir thermoélectrique

Le carbure de bore est un semi conducteur du type p : le pouvoir thermoélectrique mesuré est positif pour des échantillons dont la teneur en carbone est située à l'intérieur du domaine d'existence de la phase (échantillons n° 9, 12, 18, 26, 35 et 43, tableau 10). Nos résultats présentés dans la figure 72 montrent que la valeur du coefficient SEEBECK augmente avec la température entre 400 et 1100K.

Comme dans le cas de l'étude de la conductivité électrique, les résultats des études antérieures, concernant la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la teneur en carbone, sont contradictoires :

- le pouvoir thermoélectrique du carbure de bore augmente avec la teneur en carbone entre 10 et 20 at.C% [147, 149].
- le pouvoir thermoélectrique diminue quand la teneur en carbone augmente (entre 13,7 et 29,4 at.C% [148]).

Nos résultats (tableau 29 , figure 73) montrent que pour chaque isotherme étudiée, les courbes donnant la variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la teneur en carbone présentent une brisure pour le composé à 13,3 at.C%. Le coefficient SEEBECK diminue quand la teneur en carbone augmente entre 8,8 et 13,3 at.C% puis augmente légèrement pour les composés dont la teneur est située entre 13,3 et 20 at.C%.

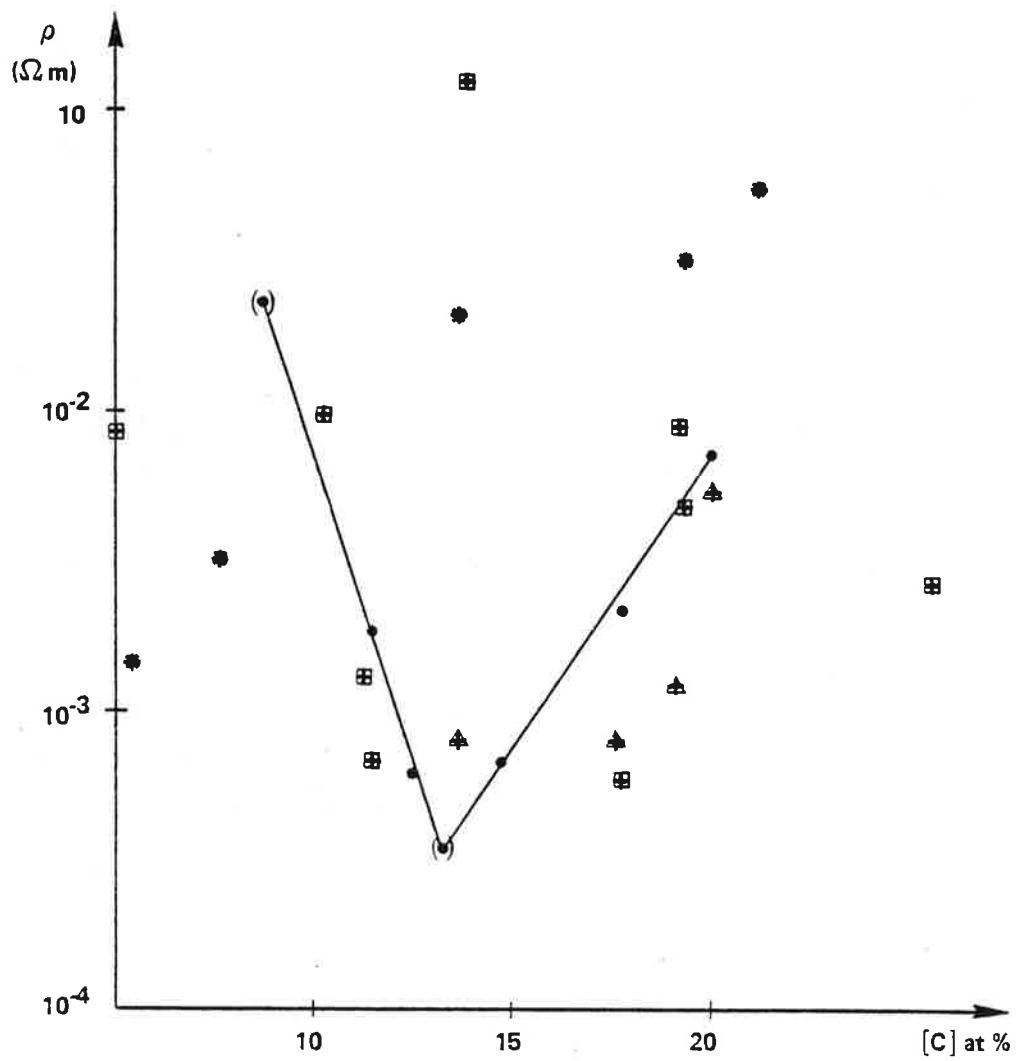


Figure 71 — Résistivité électrique du carbure de bore à température ambiante en fonction de la teneur en carbone

- ce travail
- * [76]
- ⊠ [77]
- ▲ [158]

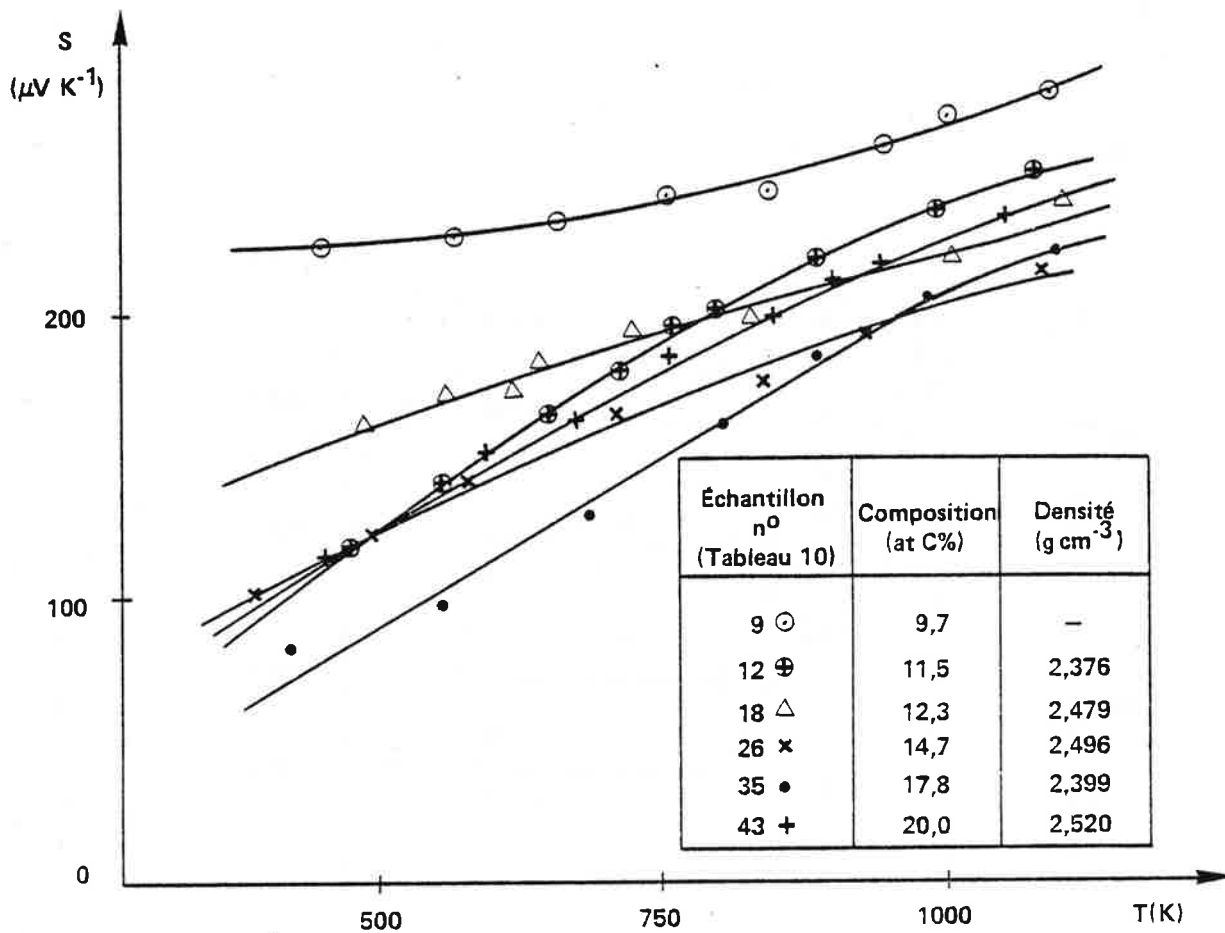


Figure 72 — Variation du pouvoir thermoélectrique du carbure de bore en fonction de la température

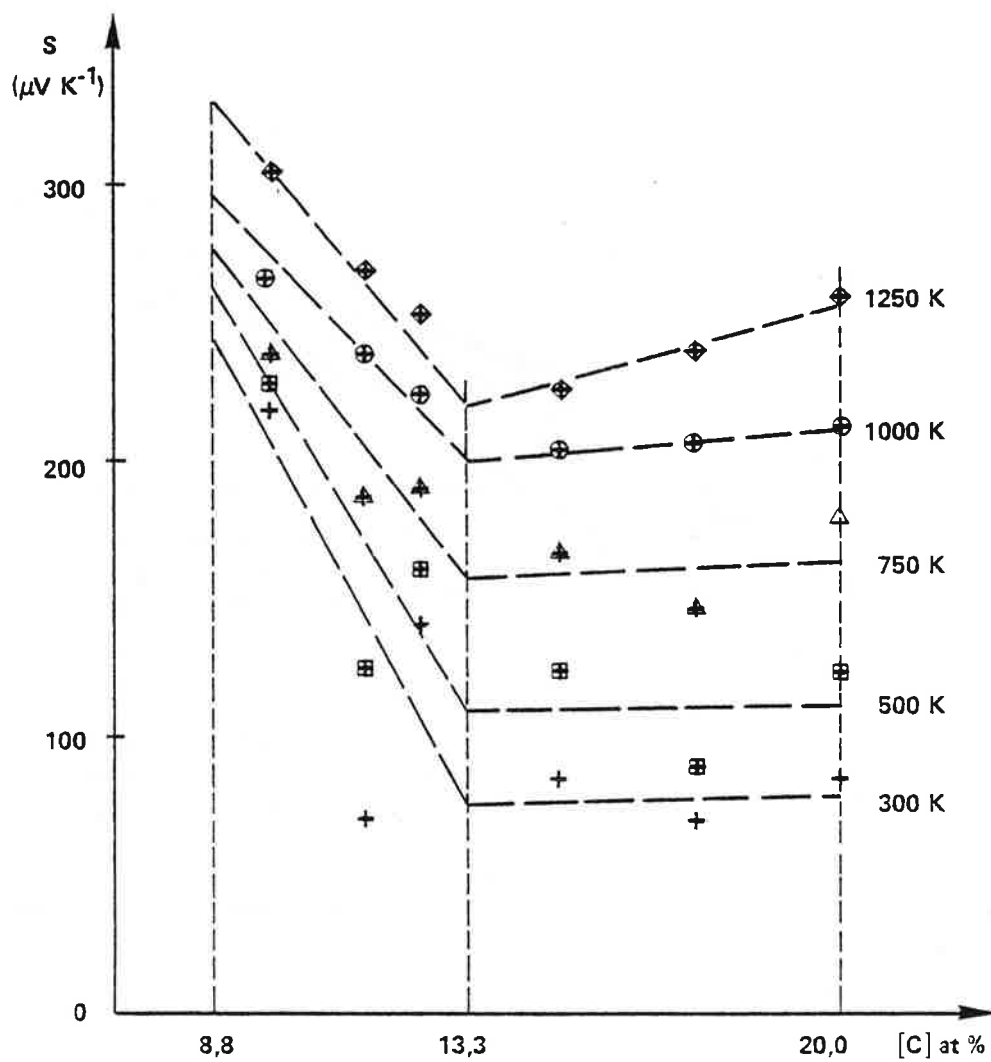


Figure 73 – Variation du pouvoir thermoélectrique en fonction de la teneur en carbone (Échantillons n° 9, 12, 18, 26, 35 et 43 tableau 10).

Composition at.C%	Pouvoir thermoélectrique S ($\mu\text{V K}^{-1}$)		
	500 K	750 K	1000 K
9,7	226	240	266
11,5	124	188	239
12,3	160	190	224
14,7	124	168	204
17,8	90	148	206
20,0	124	180	224

TABLEAU 29 : variation du pouvoir thermoélectrique du carbure de bore en fonction de la teneur en carbone (échantillons 9, 12, 18, 26, 35 et 43, tableau 10).

Dans le cas du composé " B_4C " (20 at.C%) l'ordre de grandeur des valeurs mesurées est comparable à celui obtenu lors des études antérieures : soit à 500 K, $270 \mu\text{V K}^{-1}$ [145], $250 \mu\text{V K}^{-1}$ [146], $50 \mu\text{V K}^{-1}$ [148], $200 \mu\text{V K}^{-1}$ [149] et à 1000 K, $270 \mu\text{V K}^{-1}$ [145], $280 \mu\text{V K}^{-1}$ [149].

CONCLUSION SUR LES MESURES ELECTRIQUES : une des causes importantes de la dispersion des résultats dans la littérature provient à notre avis de l'origine incertaine des échantillons ; WERHEIT [148] utilise des échantillons biphasés avec 31,57 % poids de carbone ; REYNOLDS [149] prépare ses matériaux par synthèse directe à partir des éléments dans une matrice de graphite non revêtue, et les produits obtenus ne correspondent pas aux teneurs de départ.

Des mesures complémentaires concernant l'effet HALL devraient permettre la mesure de la concentration et de la mobilité des porteurs de nos échantillons en fonction de la teneur en carbone.

2-3 - Mesure de la conductivité thermique

La conductivité thermique du carbure de bore "B₄C" (20 at.C%) a été très étudiée [75, 107, 145, 146, 150, 151, 152, 153, 154] du fait de l'utilisation de ce matériau comme élément de contrôle et de protection dans les réacteurs à neutrons rapides.

La conductivité thermique K se déduit de la diffusivité thermique α par la relation :

$$K = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

où C_p et ρ sont respectivement la chaleur spécifique et la densité du matériau étudié.

2-3-1 - Mesure de la diffusivité thermique

La diffusivité thermique de différents échantillons de carbure de bore (échantillons n° 14, 21, 29, 30, tableau 10) a été mesurée selon la méthode FLASH (cf. § 2-10, chapitre I).

Nos résultats, auxquels nous avons rajouté ceux de l'étude de GILCHRIST et PRESTON [153] concernant les valeurs de la diffusivité du carbure de bore B₄C contenant 20 at.C%, sont présentés dans les figures 74 et 75.

La composition, la densité et la porosité des échantillons étudiés sont reportées dans le tableau 30.

échantillon n° (tableau 10)	composition (C.at%)	densité (g.cm ⁻³)	porosité
14	11,6	2,325	0,06
21	12,8	2,365	0,05
29	16,3	2,481	< 0,01
30	16,6	2,390	0,05
20 at.C% [153]	20,0	2,44	0,04

TABEAU 30 - Caractérisation : composition, porosité des échantillons étudiés.

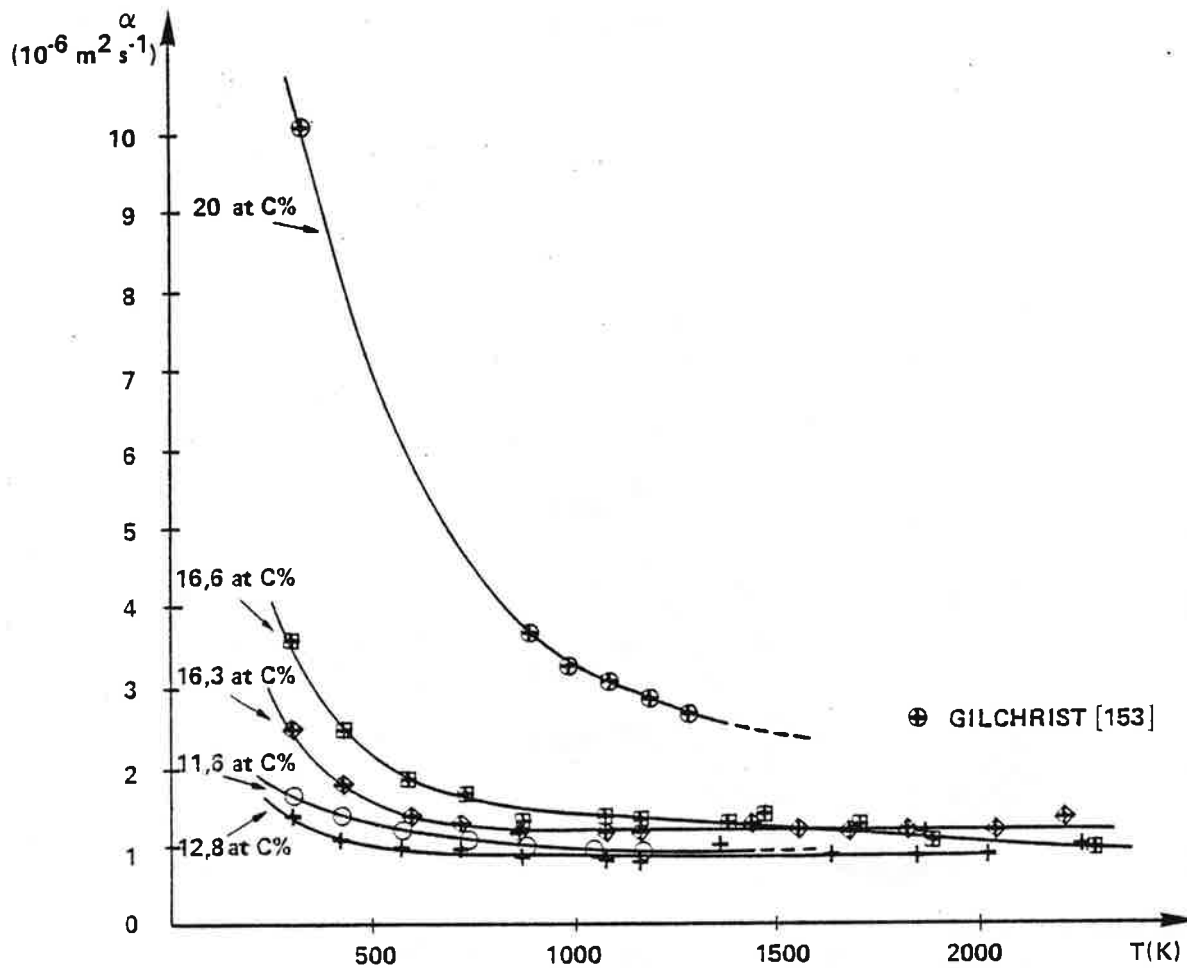


Figure 74 — Variation de la diffusivité thermique du carbure de bore en fonction de la température.
(échantillons n°14, 21, 29, 30 tableau 10)

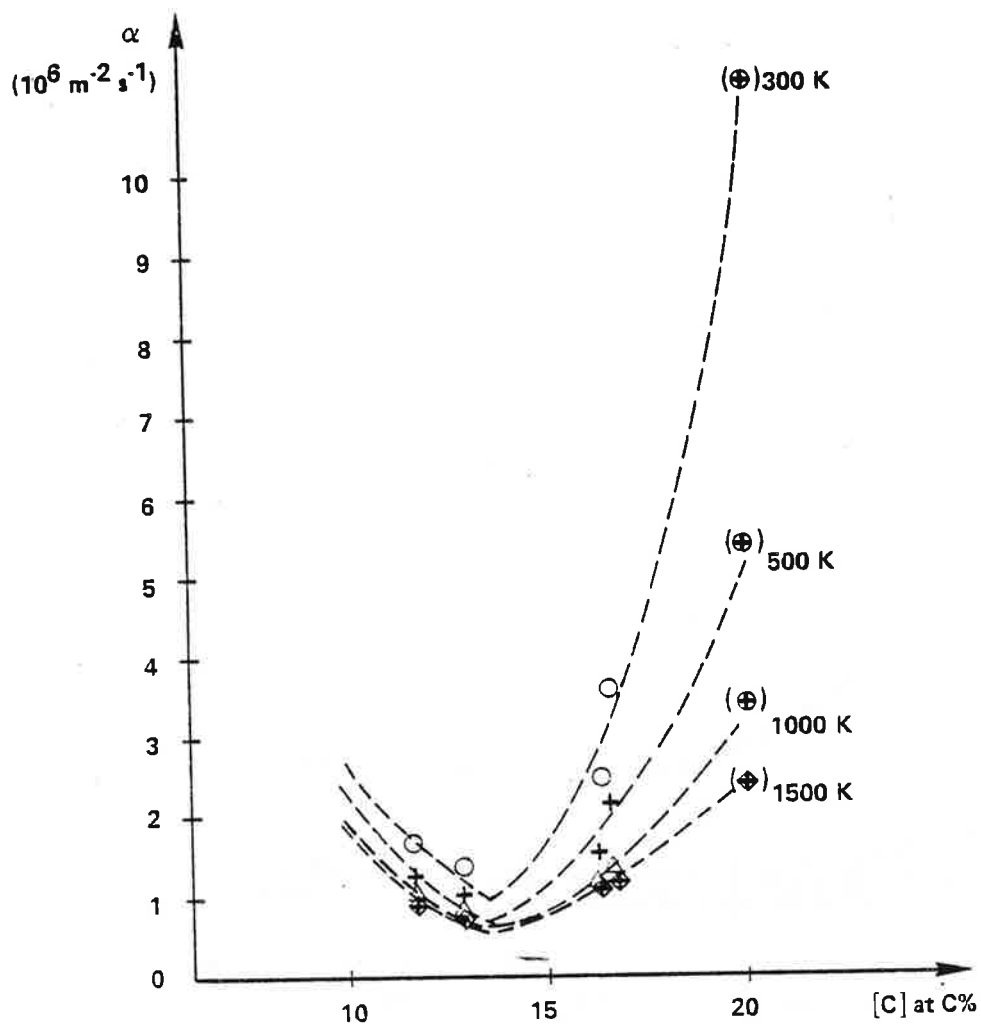


Figure 75 – Variation de la diffusivité thermique du carbure de bore en fonction de la teneur en carbone
(Échantillons n° 14, 21, 29, 30 tableau 10)
() mesures effectuées par GILCHRIST [153]

Deux observations peuvent être effectuées :

- La diffusivité thermique du carbure de bore diminue quand la température augmente ; l'amplitude de la variation étant plus importante pour les composés riches en carbone : de $10,9 \cdot 10^{-6}$ à 300K, à $2,7 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 1300K pour le composé B_4C [153]. L'amplitude mesurée pour les échantillons riches en bore est plus faible (voir figure 74) : de $1,7 \cdot 10^{-6}$ à 300K à $0,9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ à 1300K pour l'échantillon qui contient 11,6 at.C% (échantillon n° 14, tableau 10).

- Pour une même température, les courbes qui représentent la variation de la diffusivité thermique en fonction de la teneur en carbone (figure 75), marquent une discontinuité pour le composé à 13,3 at.C%. Le tableau 31 présente les valeurs de la diffusivité thermique que nous avons extrapolées à partir des courbes de la figure 75 pour ce qui concerne les composés à 8,8, 13,3 et 20,0 at.C% ; le composé à 13,3 at.C% possède les valeurs de diffusivité thermique les plus faibles.

Température (K)	diffusivité thermique ($\cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)		
	8,8 at.C%	13,3 at.C%	20,0 at.C%
300	3,7	1,0	10,9
500	3,2	0,7	6,9
750	3,0	0,6	4,4
1000	2,8	0,6	3,3
1250	2,7	0,5	2,8
1500	2,6	0,5	2,4

TABEAU 31 - Valeurs de la diffusivité thermique des composés contenant respectivement 8,8, 13,3 et 20,0 at.C% extrapolées à partir des courbes de la figure 75.

2-3-2 - Mesure de la chaleur spécifique

La valeur de la chaleur spécifique du carbure de bore " B_4C " (20 at.C%) a été étudiée dans l'intervalle de température allant de 298 à 1726K [155], elle peut se calculer à partir de la formule suivante :

$$C_p(\text{cal.mole}^{-1} \text{ K}^{-1}) = 22,99 + 5,40 \cdot 10^{-3} T_{(\text{K})} - 10,72 \cdot 10^{-5} T_{(\text{K})}^2$$

Pour ce qui concerne les composés plus riches en bore appartenant au domaine d'homogénéité de la phase, nous n'avons pas trouvé dans la littérature d'études concernant la détermination de la chaleur spécifique de tels composés.

2-3-3 - Conductivité thermique

Pour le calcul de la valeur de la conductivité thermique des composés riches en bore nous avons utilisé en première approximation la valeur de la chaleur spécifique du carbure de bore " B_4C " contenant 20 at.C% en supposant que pour une même température, la valeur de la chaleur spécifique du carbure de bore reste sensiblement constante dans le domaine d'homogénéité de la phase.

Nos résultats, auxquels nous avons ajouté ceux de l'étude de GILCHRIST et PRESTON concernant le carbure de bore B_4C (20 at.C%), sont présentés dans la figure 76a.

Les valeurs obtenues peuvent être corrigées de l'effet lié à la porosité des échantillons (voir tableau 31). La conductivité thermique des composés de densité théorique : $K_0(T)$, se calcule à partir de l'équation adoptée par de nombreux auteurs [153] :

$$K_0(T) = K(T) \frac{1 + A\pi}{1 - \pi}$$

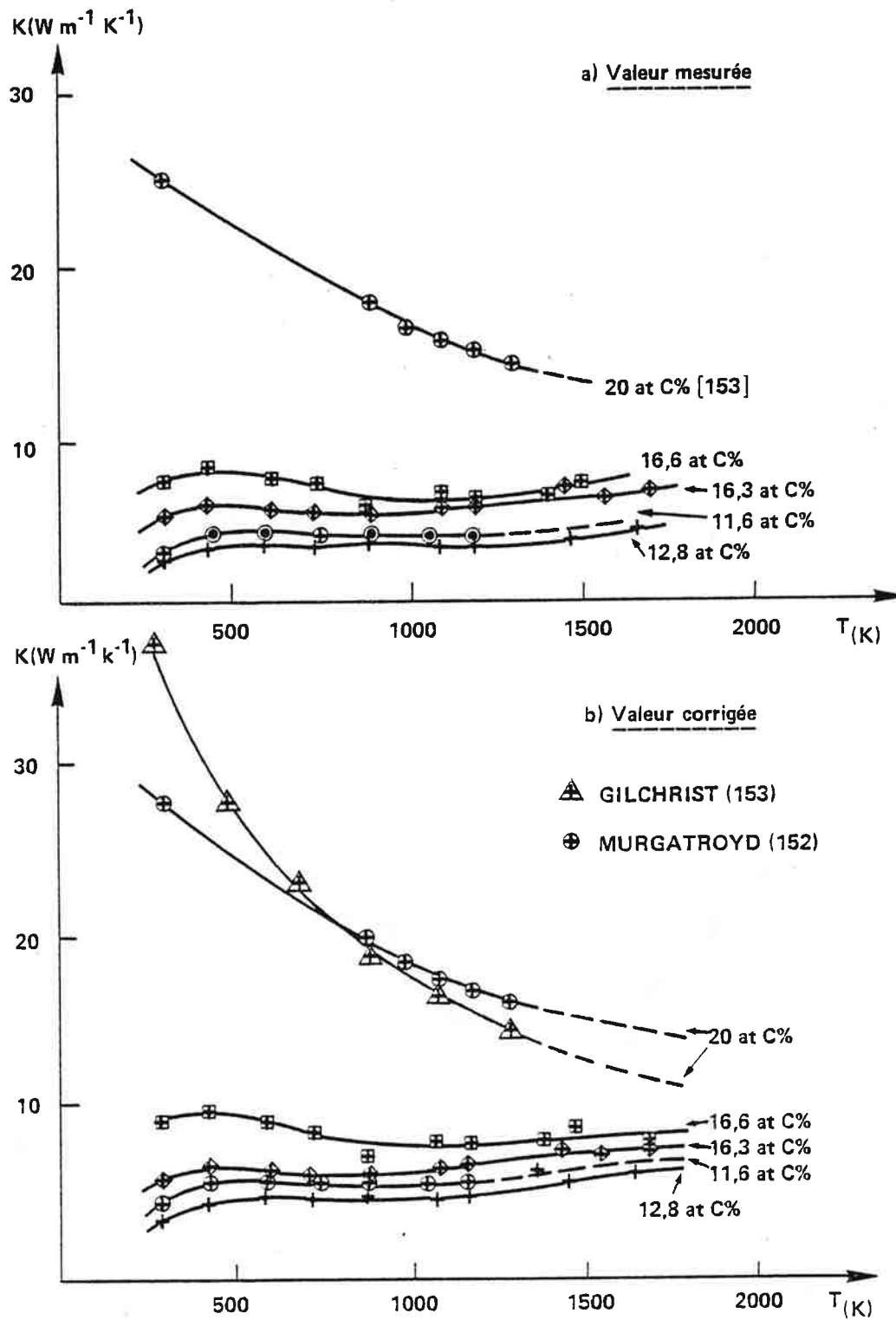
où π est la porosité

et A est une constante : $A = 2,2$ [151].

Les valeurs obtenues sont présentées dans la figure 76b. Il faut noter cependant que BEAUVY dans une étude récente a trouvé une valeur différente pour la constante A ($A = 6,1$ [154]).

A l'intérieur du domaine d'existence de la phase carbure, les courbes donnant la variation de la conductivité thermique en fonction de la teneur en carbone présentent pour une même température, un minimum correspondant au composé qui contient 13,3 at.C% (figure 77).

Les valeurs de la conductivité thermique des composés contenant 8,8, 13,3 et 20,0 at.C% ont été extrapolées à partir de ces courbes et sont présentées



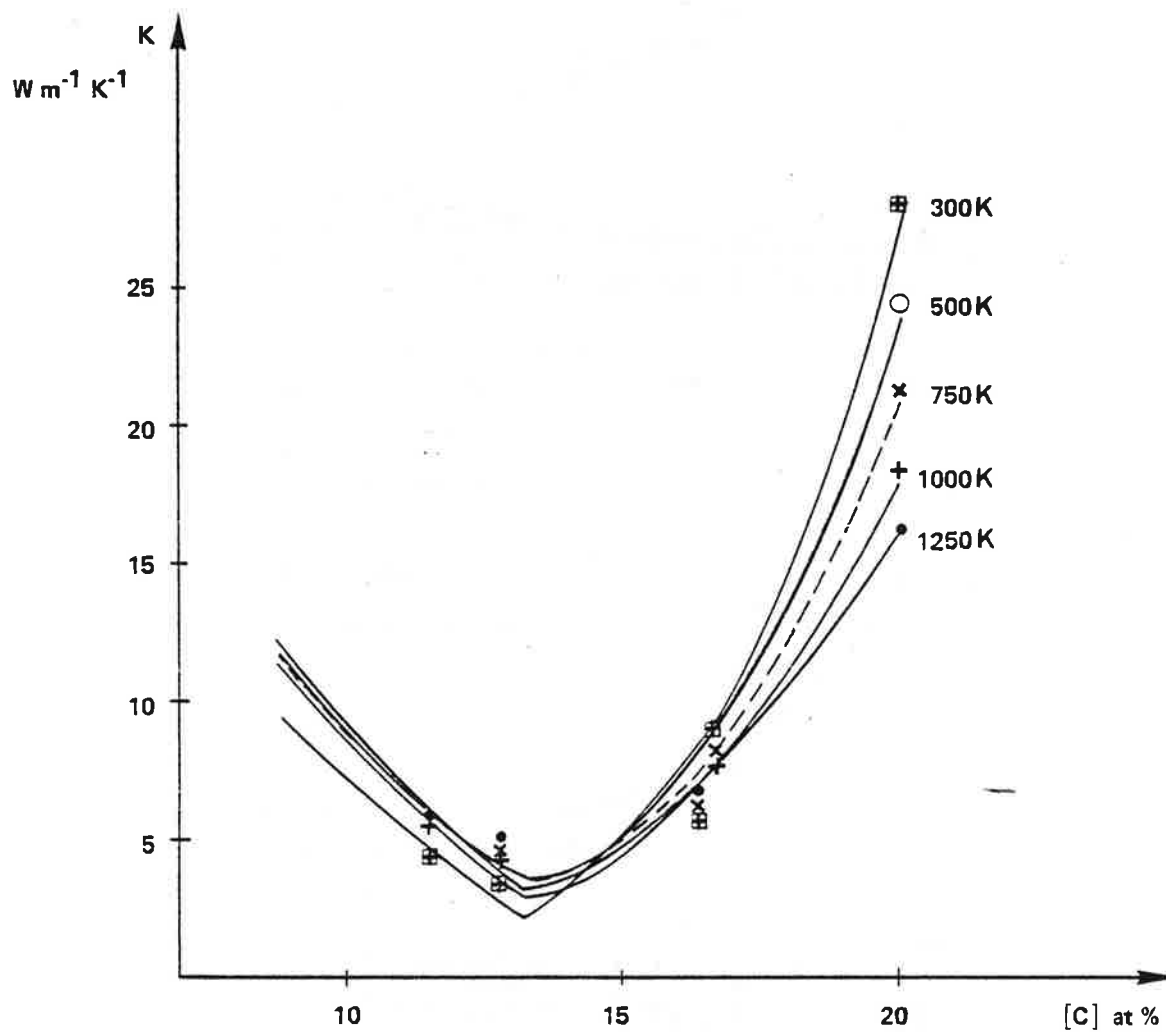


Figure 77 – Variation de la conductivité thermique en fonction de la teneur en carbone

dans le tableau 32. C'est le composé qui contient 13,3 at.C% qui possède les valeurs de conductivité thermique les plus faibles.

Température (K)	Conductivité thermique ($\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$)		
	8,8 at.C%	13,3 at.C%	20,0 at.C% 153
300	9,5	2,2	27,9
500	11,8	3,5	24,4
750	11,6	3,3	21,3
1000	11	3	18,3
1250	12,2	3,4	16,4

TABLEAU 32 : Valeurs de la conductivité thermique des composés contenant respectivement : 8,8, 13,3, 20,0 at.C%, extrapolées à partir des courbes de la figure 77.

Nos résultats montrent une dépendance linéaire entre l'inverse de la conductivité thermique et la température (figure 78, tableau 33), ce qui est en accord avec l'étude de BEAUVY |154|. Le transfert de chaleur dans le carbure de bore entre 400 et 1200K s'effectue par diffusion des phonons.

Composition (at.C%)	droite de régression : $\frac{10^5}{K} = a + bT$ ($\text{W}^{-1} \text{mK}$)
11,6	16 880 + 0,89 T
12,8	20 990 + 0,11 T
16,6	10 470 + 1,35 T
20,0 153	2 770 + 2,69 T
20,0 154	1 840 + 6,28 T (taille des grains : 14 μm)

TABLEAU 33 : Dépendance linéaire entre l'inverse de la conductivité thermique et la température.

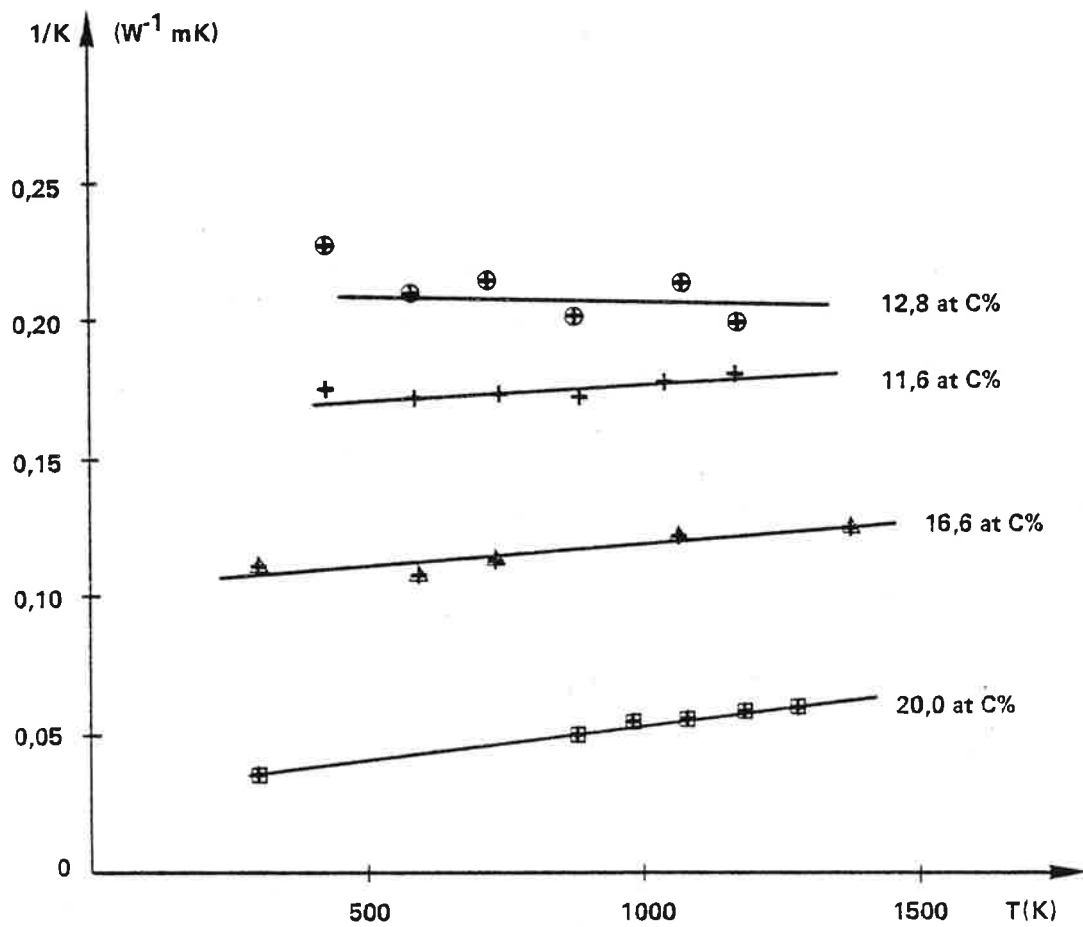


Figure 78 — Courbes représentant l'inverse de la conductivité thermique en fonction de la température.

2-4 - Facteur de qualité, coefficient de mérite du carbure de bore

Le facteur de qualité Z et le coefficient de mérite M interviennent dans le calcul du rendement de la conversion de l'énergie calorifique en énergie électrique dans les convertisseurs thermoélectriques [156] :

$$\text{soit : } \eta = \eta_c \frac{\sqrt{1+Zt_m} - 1}{\sqrt{1+Zt_m} + \frac{T_F}{T_C}}$$

$$\text{où : } \eta_c = \text{rendement de carnot} = \frac{T_C - T_F}{T_C}$$

T_C : température de la source chaude

T_F : température de la source froide

$$T_m : \frac{T_C + T_F}{2}$$

Le facteur de qualité Z est égal au rapport : $\frac{S^2}{\rho K} \quad (K^{-1})$

où S : pouvoir thermoélectrique ($V K^{-1}$).

K : conductivité thermique ($W m^{-1} K^{-1}$).

ρ : résistivité électrique (Ωm).

Le coefficient de mérite est égal au produit : ZT_m .

La connaissance de ces deux facteurs permet de rechercher les meilleurs matériaux qui peuvent être utilisés dans les générateurs thermoélectriques. Le tableau 34 et les figures 79 a et b présentent les valeurs du facteur de qualité et du coefficient de mérite des composés qui contiennent respectivement 8,8, 13,3, et 20,0 at.C%. Ces valeurs ont été calculées à partir des résultats obtenus dans les paragraphes précédents (cf. § 2-1, 2-2 et 2-3, chapitre IV).

Le facteur de qualité et le coefficient de mérite augmentent avec la température. D'après les courbes de la figure 79, il semble que le maximum non atteint de ces deux facteurs se trouve à une température voisine de 1250K.

La figure 80 présente la variation du facteur de qualité en fonction de la teneur en carbone. Pour une même température, c'est le composé à 13,3 at.C% qui possède le facteur de qualité maximum. Le coefficient de mérite calculé à 1250K pour ce composé est égal à 1,05, cette valeur élevée devrait permettre

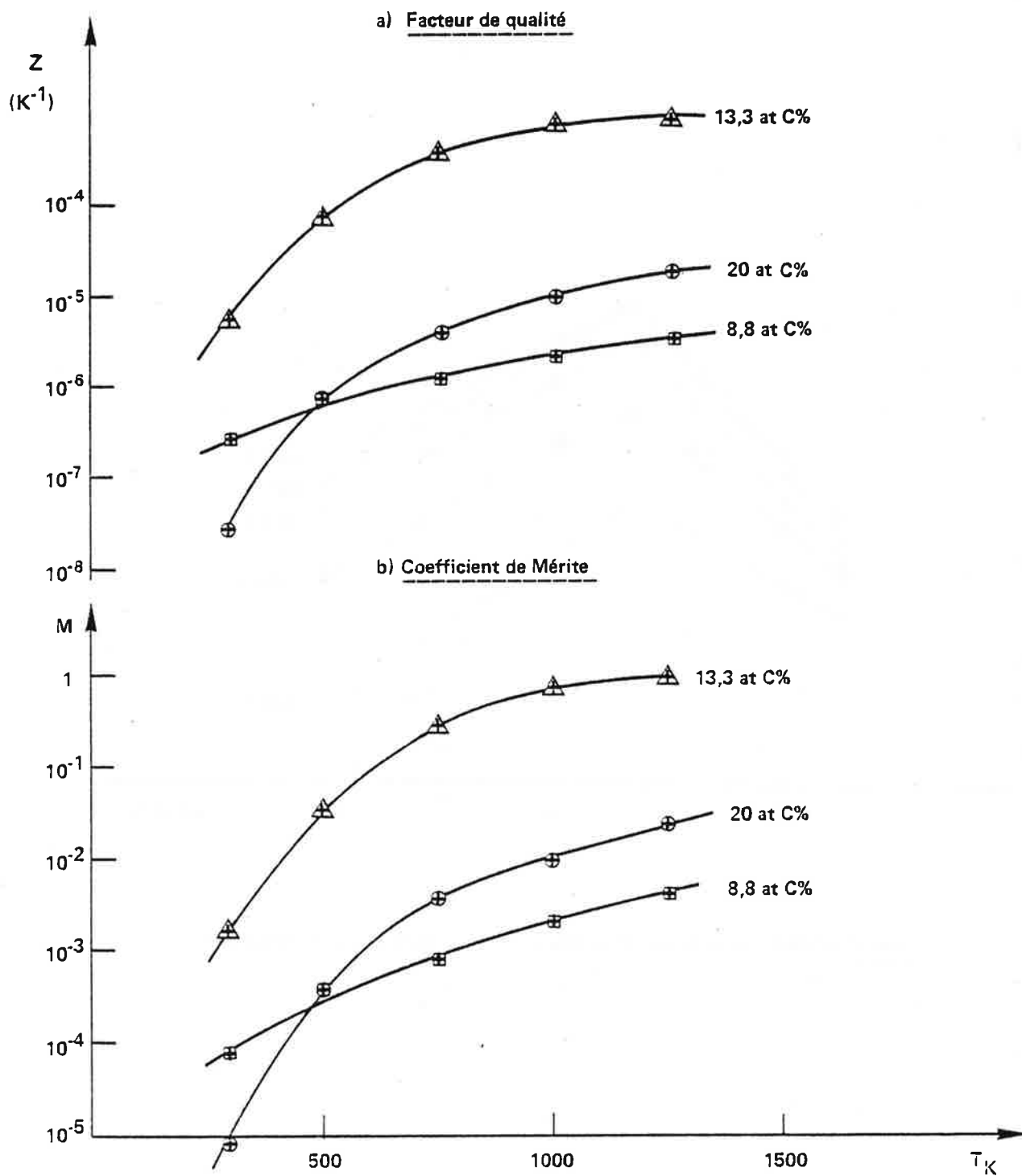


Figure 79 – Facteur de qualité et coefficient de mérite des composés contenant respectivement 8,8, 13,3 et 20,0 at C%.

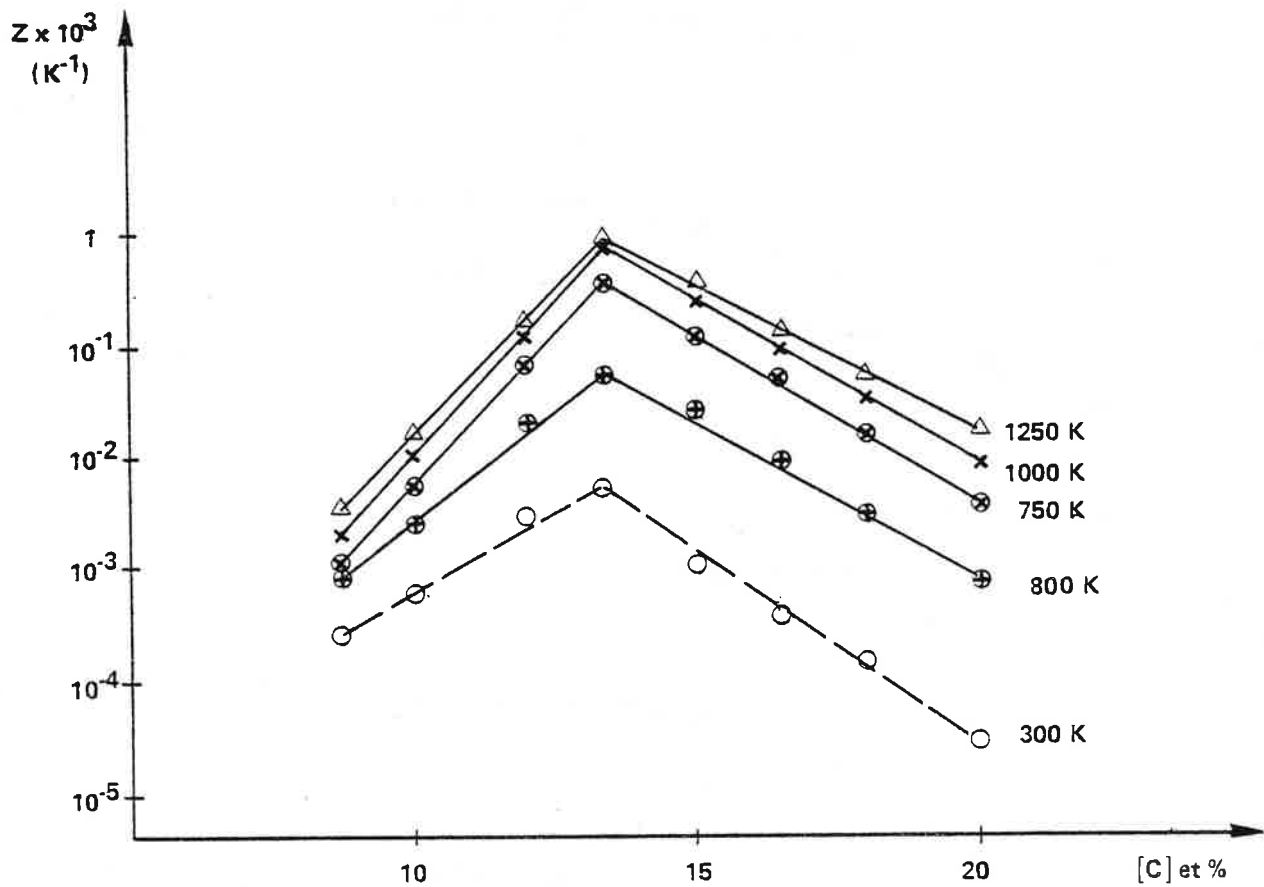


Figure 80 — Variation de facteur de qualité en fonction de la teneur en carbone

d'obtenir pour cette température des rendements de 10 à 15 % dans les convertisseurs thermoélectriques [156].

Par rapport aux matériaux thermoélectriques utilisés d'une façon classique (tableau 35), le carbure de bore qui contient 13,3 at.C% possède un facteur de qualité voisin de celui des alliages de germanium silicium dans le domaine de température entre 500 et 900°C.

Domaine de température	jusqu'à 250°C	250 - 500°C	500 - 900°C
matériau	Bi ₂ Te ₃	Pb Te	Ge Si
Z (K ⁻¹)	2,5 10 ⁻³	1,3 10 ⁻³	0,7 10 ⁻³

TABEAU 35 - Facteur de qualité des principaux matériaux utilisés dans les convertisseurs thermoélectriques.

L'optimisation du dopage de ce composé devrait permettre d'obtenir un coefficient de mérite encore plus élevé et d'envisager des applications dans les convertisseurs thermoélectriques utilisant des radio-isotopes et des réacteurs nucléaires (température de la source chaude de l'ordre de 900 à 1000°C) ; ceci serait envisagé pour des applications dans le domaine spatial du fait de la faible densité et de la grande stabilité qui caractérisent ce matériau.

3 - PROPRIETES OPTIQUES : ABSORPTION DANS L'INFRA-ROUGE

Les propriétés optiques du carbure de bore et en particulier dans le domaine du proche infra-rouge (4000-250 cm⁻¹) ont été relativement peu étudiées [43, 157, 158].

La spectrométrie infra-rouge peut apporter une contribution à la détermination de la structure des composés. Le spectre d'absorption est provoqué par les rotations de la molécule et les vibrations des atomes dans la molécule ; de ce fait il est très sensible aux variations de l'architecture de la molécule et très spécifique de celle-ci. Certaines vibrations dues à un groupement particulier sont très peu perturbées par la composition du reste de la molécule. L'absorption se fera autour d'une fréquence bien déterminée et relativement indépendante de l'architecture moléculaire qui lui est liée.

L'absorption devient caractéristique du groupement en question.

Huit bandes d'absorption ont été observées pour le carbure de bore dans le domaine du proche infra-rouge [43, 157]. Le tableau 36 rassemble les valeurs des fréquences observées pour le composé "B₄C" (20 at.C%).

Fréquences observées (cm ⁻¹)	Transmission [43]	1560 mf	1085 f	945 l	865 l	842 m	703 m	(600)	410mf
	Réflexion [157]	1527	1081	952	840	—	694	578	394

(m : moyen, f : fort, l : large).

TABEAU 36 - Fréquences de vibration du carbure de bore observées dans la littérature (entre 4000 et 250 cm⁻¹).

BECHER et THEVENOT [43] ont attribué à chaque fréquence observée, une vibration d'un groupement d'atomes particulier de la molécule correspondant au carbure de bore "B₄C" (20 at.C%) ; la présentation et la discussion de certaines hypothèses avancées par ces auteurs seront effectuées dans le chapitre V.

L'étude de l'influence de la teneur en carbone du carbure de bore, sur la position des fréquences de vibration dans le spectre d'absorption, abordée partiellement dans les études antérieures [43, 158] a été effectuée d'une façon systématique dans ce travail.

3-1 - Echantillons constitués de bore et de carbone naturels

3-1-1 - Etude de poudres commerciales

Les poudres que nous avons étudiées sont très fines, elles ont été préparées au chalumeau à plasma (poudres BORAX) et par magnésiothermie (poudres QUARTZ et SILICE) (cf. tableau 1).

La méthode d'étude que nous avons utilisée met en oeuvre une technique dite de pastillage dans le bromure de potassium (cf. § 2-6, chapitre I). Les pastilles ainsi obtenues en raison de la plasticité du bromure de potassium sont transparentes dans le domaine de fréquences étudié et permettent l'enregistrement de spectres excellents. La figure 81 donne un exemple de spectre obtenu.

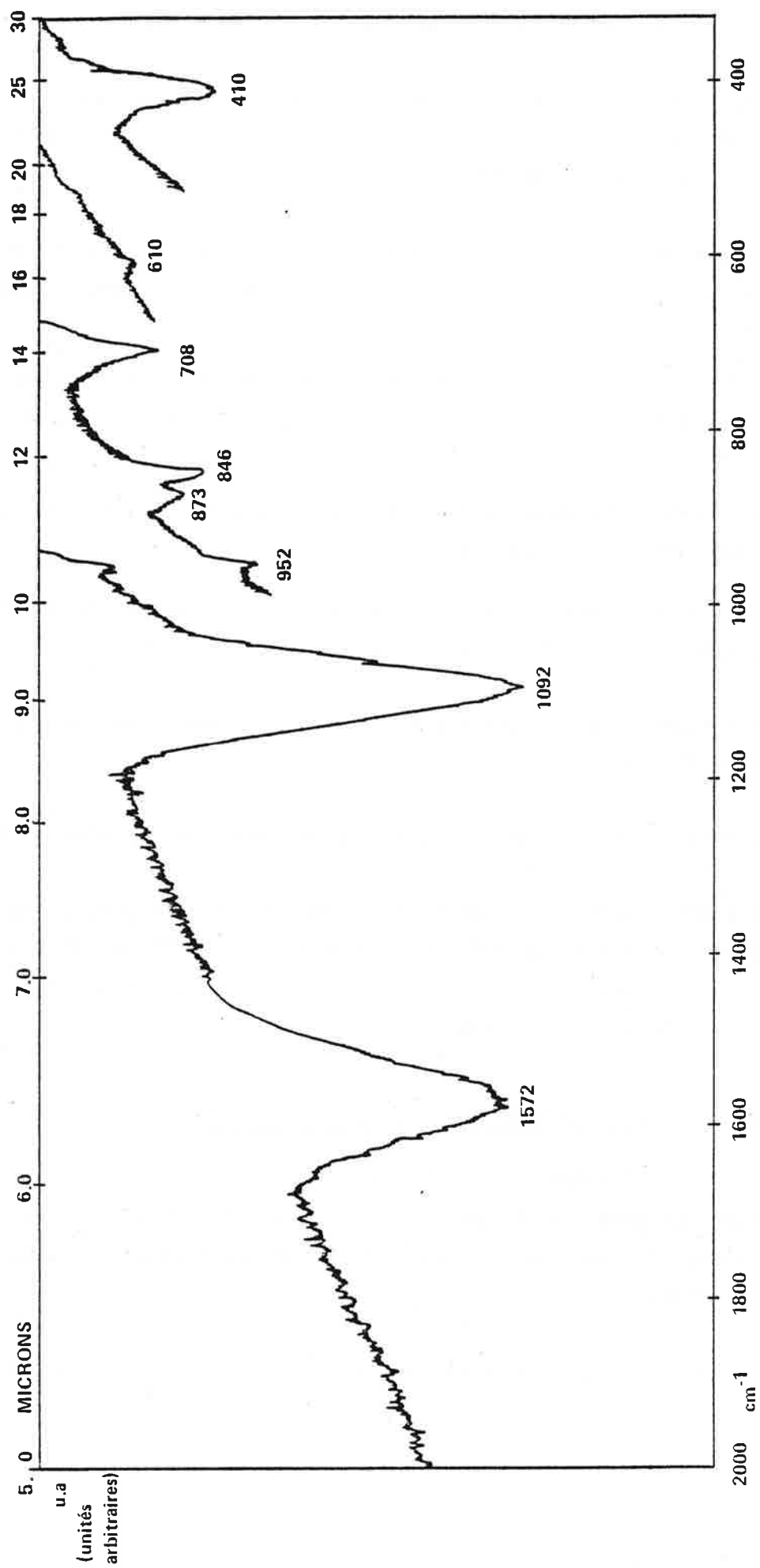


Figure 81 — Spectre d'absorption caractéristique du carbure de bore dans le proche infrarouge
(Echantillon P2 tableau 37)

Nos résultats concernant l'étude de poudres commerciales contenant de 10,26 à 21,03 at.C% sont présentés dans le tableau 37 et la figure 82.

Les valeurs des bandes d'absorption obtenues dans le cas des composés riches en carbone (poudres MK10, P1, P2, P3, tableau 37) sont semblables quelque soit la méthode de préparation.

La teneur en carbone joue un rôle sur la position des bandes d'absorption du carbure de bore observées par BECHER et THEVENOT [43] dans le domaine du proche infra-rouge :

- la fréquence de vibration augmente avec la teneur en carbone : cas des bandes à 1560, 1085, 865, 842 et 703 cm^{-1} . Certaines bandes présentent un comportement particulier :

- * nous avons observé pour les bandes à 1560 et 1075 cm^{-1} un changement de pente pour le composé à 13,3 at.C%.

- * la fréquence à 865 cm^{-1} n'apparaît que pour des échantillons dont la teneur en carbone est supérieure à 13,3 at.C%.

- la fréquence de vibration diminue quand la teneur en carbone augmente : cas de la bande à 410 cm^{-1} .

- la fréquence à 950 cm^{-1} présente un maximum pour le composé à 13,3at.C%

Nous avons reporté aussi dans le tableau 37 et la figure 82 la valeur d'une fréquence de vibration que nous avons observée entre 915 et 950 cm^{-1} pour les composés riches en bore. Cette bande se confond avec la bande située vers 950 cm^{-1} pour le composé " B_4C " contenant 20 at.C%.

3-1-2 - Etude d'échantillons comprimés à chaud

- Echantillons broyés

L'étude concerne les échantillons n° 6, 8, 11, 12, 14, 22, 24, 28, 29, 31 et 43 du tableau 10. Ces échantillons ont été broyés finement dans de l'alcool (cf. § 2-1-1, chapitre I).

Nos résultats sont présentés dans le tableau 38 et la figure 82 .

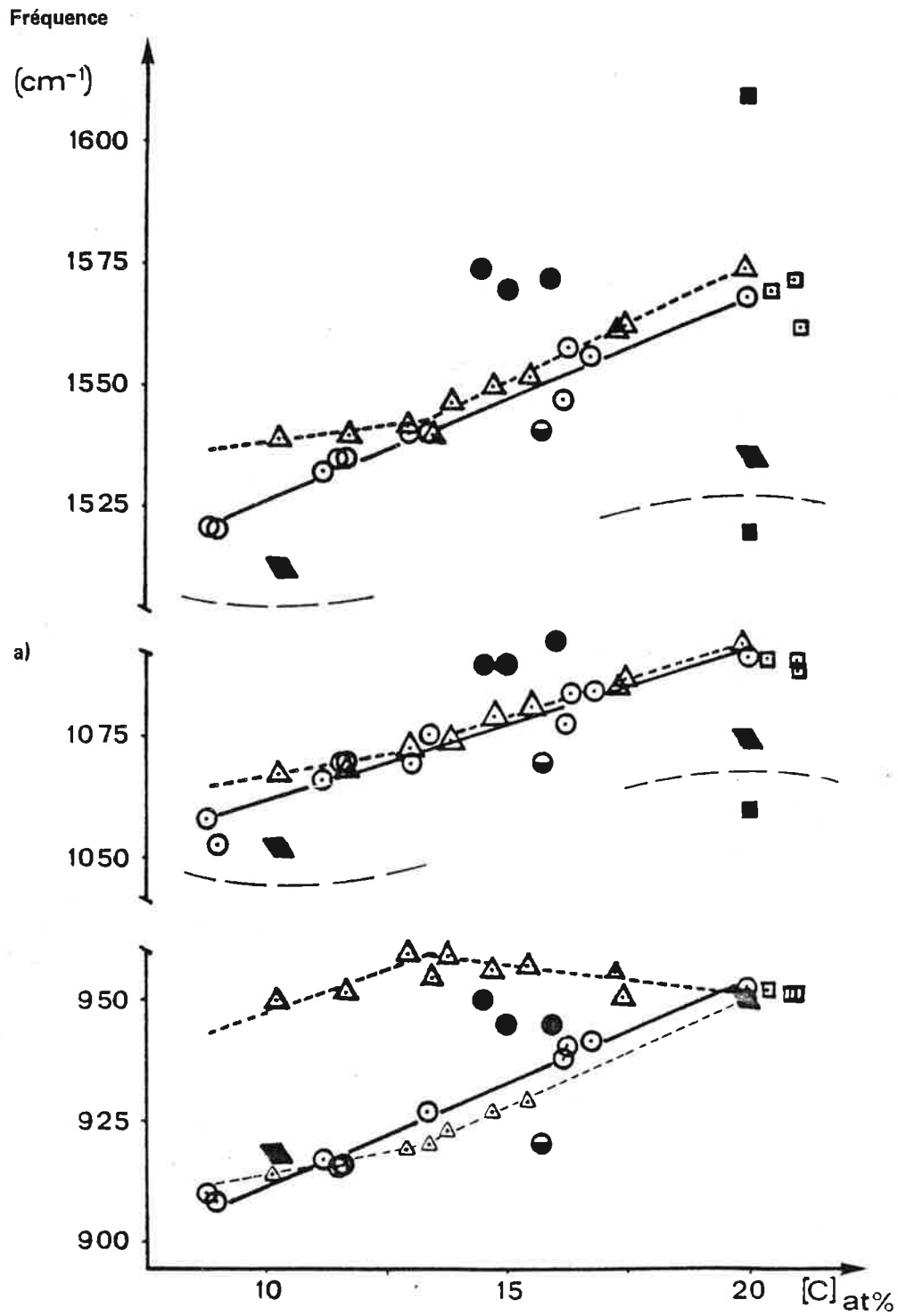
Echantillons	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6	MK7	MK8	MK9	MK10	P1	P2	P3
$\frac{ C }{\text{cm}^{-1}}$ at %	10,26	11,69	12,94	13,49	13,82	14,76	15,51	17,31	17,46	19,87	20,43	20,95	21,03
1560	1539	1540	1543	1540	1547	1550	1553	1562	1563	1575	1570	1572	1563
1085	1068	1069	1073	1070	1075	1080	1082	1086	1088	1095	1092	1092	1090
945	950	952	960	955	960	957	958	957	951	952	953	952	952
—	"915"	—	"920"	"921"	924	"928"	"930"	—	—	952	—	—	—
865	—	—	—	—	—	—	"863"	—	866	874	871	873	872
842	836	840	838	840	839	840	842	843	841	846	847	846	846
703	685	688	688	690	693	693	695	698	700	703	708	708	707
410	415	415	410	411	412	412	408	410	408	406	410	410	410

MKx : poudres BORAX Angleterre (chalumeau à plasma)

Px : poudres QUARTZ et SILICE (magnésiothermie)

* : spectre publié par BECHER et THEVENOT [43]

TABLEAU 37: Bandes d'absorption infra rouge (en cm^{-1}) des poudres du commerce



\bigcirc B_xC
 \bullet $^{10}\text{B}_x\text{C}$
 \ominus $^{11}\text{B}_x\text{C}$
 \blacksquare $^{13}\text{B}_x\text{C}$

échantillons comprimés
à chaud puis broyés.

\square B_xC
 \blacksquare $^{10}\text{B}_x\text{C}$
 \triangle B_xC

} poudres préparées par
 Magnésiothermie.
 }
 } poudres préparées au chalumeau
 à plasma.

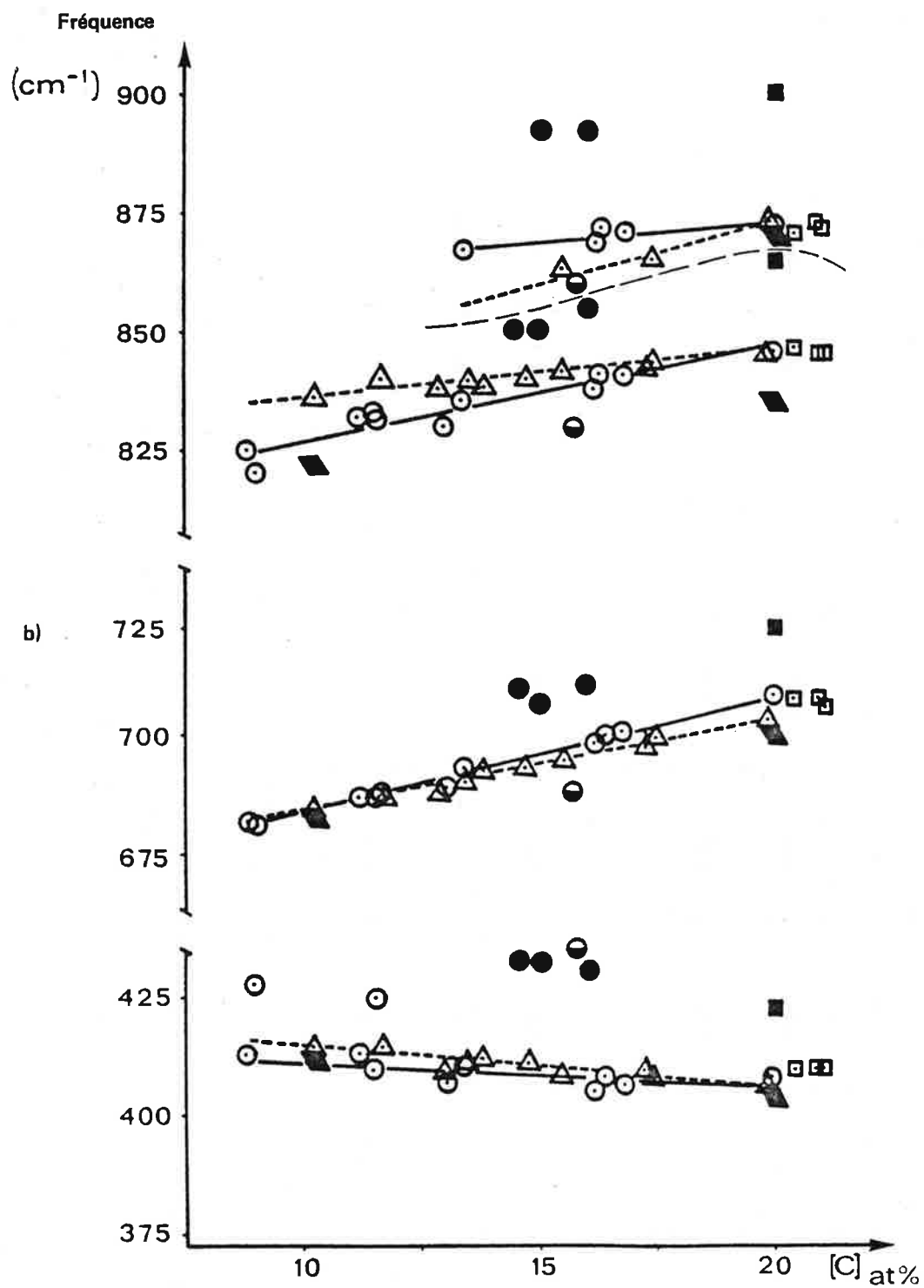


Figure 82 — Déplacement des bandes d'absorption infrarouge du carbure de bore en fonction de la teneur en carbone.

a) domaine allant de 4000 à 900 cm^{-1}
b) domaine allant de 900 à 250 cm^{-1}

$\frac{C}{at\%}$ cm^{-1}	8,8	9,6	11,2	11,5	11,6	13,0	13,4	16,2	16,3	16,8	20,0
1560*	1521	1520	1532	1535	1535	1540	1540	1547	1558	1556	1568
1085*	1058	1053	1067	1070	1070	1070	1076	1078	1085	1085	1091
945*	910	"908"	917	"915"	916	"920"	927	938	"940"	942	952
865*	—	—	—	—	—	—	867	868	872	872	872
842*	825	820	832	"833"	832	"830"	836	838	841	841	846
703*	682	681	687	687	687	689	693	698	700	701	708
410*	413	"428"	410	410	"425"	"407"	410	405	408	407	408

* spectre publié par BECHER et THEVENOT [43]

TABLEAU 38 - Bandes d'absorption infra rouge (cm^{-1}) des poudres préparées par nos soins

La fréquence de vibration augmente avec la teneur en carbone pour les bandes à 1560, 1085, 945, 865, 842 et 703 cm^{-1} . Comme pour le cas des poudres précédentes, la fréquence de vibration située vers 865 cm^{-1} n'apparaît que pour les composés dont la teneur en carbone est supérieure à 13,3 at.C%.

Pour ce qui concerne la bande à 410 cm^{-1} , la fréquence de vibration diminue quand la teneur en carbone augmente.

Il faut noter que les spectres sont de qualité inférieure à ceux obtenus avec les poudres du commerce. Il n'a pas été observé de changement de pente sur les courbes correspondant aux bandes situées vers 1560, 1075 et 950 cm^{-1} . Ceci provient à notre avis de la difficulté d'obtenir une poudre fine, adaptée à une étude par spectrométrie infra-rouge, par simple broyage. Une granulométrie importante entraîne une diffusion du rayonnement infra-rouge par les grains. Pour obtenir des spectres de bonne qualité, il faut que la taille des grains soit inférieure à la longueur d'onde, soit quelques microns (inférieure à 6 μm pour la bande à 1560 cm^{-1} , ce qui est réalisé dans le cas des poudres commerciales (cf. tableau 1).

BECHER et THEVENOT [43] ont remarqué que l'intensité de la bande située vers 865 cm^{-1} augmente quand la teneur en carbone diminue. Nous avons observé que cette bande, qui est très fine pour le composé " B_4C " qui contient 20 at.C%, s'élargit quand la teneur en carbone diminue et englobe la bande située vers 842 cm^{-1} quand la teneur en carbone est inférieure à 13,3 at.C%. L'intensité des autres bandes d'absorption reste sensiblement constante dans le domaine d'homogénéité de la phase.

Echantillons massifs

Des échantillons polis (n° 22, 23, 43 et 44, tableau 10) ont été étudiés "par réflexion". Les résultats sont présentés dans le tableau 39.

Echantillons (tableau 10)	22	29	43	44	**
$\begin{array}{l} C at\% \\ *cm^{-1} \end{array}$	13,0	16,3	20,0	20,0	20,0
1560	1537	1547	1546	1547	1527
1085	1065	1076	1075	1080	1081
945	(970)	(952)	950	948	952
865	867		868	867	840
842	837	835	836	838	—
703	701	693	696	698	694
(600)	—	—	—	—	578
410	420	417	410	417	394

* spectre publié par BECHER et THEVENOT [43].

** spectre publié par WERHEIT et coll. [157].

TABLEAU 39 - Bandes infra-rouge obtenues "par réflexion".

Les valeurs obtenues sont différentes de celles que nous avons observées pour les poudres commerciales et les échantillons broyés, les bandes d'absorption se trouvent en général décalées vers les hautes longueurs d'ondes. Ceci provient d'un phénomène, gênant pour cette étude, qui est l'effet de filtre CHRISTIANSEN [159] (figure 83). On peut montrer que les grains ont un indice de réfraction différent de celui de la matière massive. A l'approche d'une bande d'absorption, l'indice varie rapidement, et s'il devient égal à l'indice du milieu environnant, on constate, pour cette longueur d'onde, une augmentation brutale de transparence. Le résultat est de déformer les bandes et de déplacer le maximum d'absorption.

Les meilleurs résultats concernant l'étude des bandes d'absorption du carbure de bore dans le proche infra-rouge ont été obtenus pour les poudres commerciales préparées au chalumeau à plasma et par magnésiothermie. Nous avons obtenu pour ces composés des spectres de bonne qualité (cf. figure 81) ne présentant pas d'effets liés à la granulométrie ni d'effet CHRISTIANSEN.

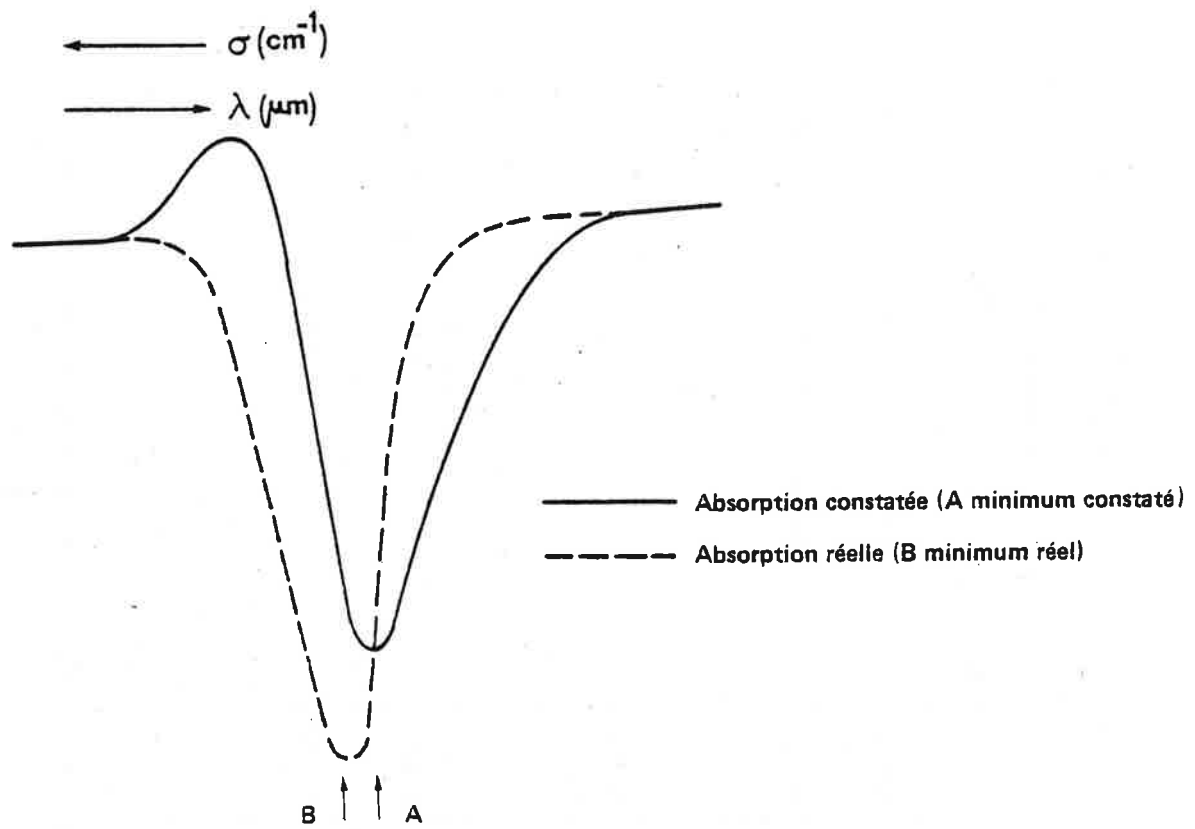


Figure 83 — Effet CHRISTIANSEN (d'après [159])

Bandes d'absorption Infra rouge en cm^{-1}	Poudres préparées par nos soins		Poudres obtenues au chalumeau à plasma MKx			
	Droite de régression (cm^{-1}) C at%	r	Droite de régression (cm^{-1}), C at%			
			10,26 atC% $\xleftrightarrow{(r_1)}$ 13,33 atC% $\xleftrightarrow{(r_2)}$ 19,87 atC%			r_1 r_2
1560	1484,1 + 4,23 C	0,984	1523,5 + 1,47 C	1480,7 + 4,72 C		0,949 0,994
1085	1030,4 + 3,17 C	0,960	1048,6 + 1,84 C	1032,7 + 3,14 C		0,932 0,992
945	869,8 + 4,17 C	0,987	911,3 + 3,68 C	977,6 - 1,33 C		0,932 0,821
865	857,4 + 0,77 C	0,730	"895,9 + 1,87 C "	"857,5 + 4,75 C "		— 0,938
842	806,9 + 2,01 C	0,940	826,5 + 0,97 C	822,1 + 2,57 C		— 0,958
703	659,2 + 2,44 C	0,993	664,5 + 1,96 C			0,946
410	415,6 - 0,49 C	0,725	423,9 - 0,90 C			0,985
						0,883

TABLEAU 40: Droites de régression : bandes d'absorption infra rouge en fonction de la teneur en carbone

Le tableau 40 présente les droites de régression calculées pour la variation de la fréquence des bandes d'absorption du carbure de bore en fonction de la teneur en carbone dans le cas des échantillons broyés et des poudres commerciales.

3-2 - Echantillons enrichis en isotopes stables ^{10}B , ^{11}B , ^{13}C

Il s'agit de l'étude de poudres qui ont été obtenues par broyage d'échantillons comprimés à chaud (1900°C , 32,5 MPa 30 mn). Les échantillons ont été préparés à partir de poudres enrichies à 90 % en isotope du bore (^{10}B , ^{11}B) ou du carbone (^{13}C) (cf. § 1-1-2, chapitre I). Ces échantillons sont en relation avec l'étude de la structure du carbure de bore qui sera effectuée dans le chapitre V. Les bandes d'absorption observées sont présentées dans le tableau 41, elles sont en général décalées : - vers les hautes fréquences quand les composés sont enrichis en ^{10}B (à l'exception de la bande à 945 cm^{-1})

- et vers des fréquences plus basses quand les composés sont enrichis en ^{11}B et ^{13}C . (L'addition de ^{13}C ne modifie pas la fréquence de vibration des bandes situées vers 703 et 410 cm^{-1}).

isotope	^{10}B	^{10}B	^{10}B	$^{10}\text{B}^*$	^{11}B	^{13}C	^{13}C
Composition (C at.%)	$\approx 14,5$	≈ 15	≈ 16	≈ 20	$\approx 15,7$	$\approx 10,2$	≈ 20
Fréquence d'absorption infra-rouge (cm^{-1})	1575	1570	1580	1610	1540	1513	1535
	1090	1090	1095	1118	1070	1052	1075
	950	945	945	988	920	918	950
	—	892	892	900	860	—	870
	850	850	855	865	830	822	835
	(722)	724	—	—	728	—	—
	710	706	710	723	688	683	700
	(617)	(615)	(600)	(600)	(600)	(600)	(604)
	432	432	430	422	435	412	404
paramètres de maille	$a_H (\text{\AA})$	5,628	5,613	5,612	5,612	5,614	5,608
	$c_H (\text{\AA})$	12,175	12,178	12,144	12,115	12,174	12,090
	$v_R (\text{\AA})$	111,32	110,77	110,41	110,14	110,76	109,76
$\rho_M (\text{g.cm}^{-3})$	2,36	2,38	2,38	—	2,52	2,49	2,56

* poudre de provenance QUARTZ et SILICE

ρ_M : densité mesurée.

TABEAU 41 - Déplacement des fréquences d'absorption infra-rouge en fonction des isotopes étudiés.

élément dopant	Al (a)		Al (b)		Al (c)		Si (d)		Si (e)	
composition* at. %	B	88,9 at. %	B	82,9 at. %	B	80,0 at. %	B	89,3 at. %	B	89,3 at. %
	C	8,9 at. %	C	13,7 at. %	C	13,3 at. %	C	9,9 at. %	C	9,9 at. %
	Al	2,2 at. %	Al	3,4 at. %	Al	6,7 at. %	Si	0,8 at. %	Si	0,8 at. %
Bandes d'absorption (cm ⁻¹)	1514		1525		1528		1545		1530	
	1047		1060		1063		1082		1065	
	942		945		945		923		920	
	—		—		—		872		—	
	839		835		833		836		830	
	"742"		—		—		—		727	
	724		728		725		695		690	
	630		690		685		—		—	
	600		"605"		—		—		—	
	"424"		"407"		400		—		435	
paramètres de maille	a _H (Å)	5,665	a _H (Å)	5,620	a _H (Å)	5,628	a _H (Å)	5,620	a _H (Å)	5,640
	c _H (Å)	12,275	c _H (Å)	12,291	c _H (Å)	12,299	c _H (Å)	12,211	c _H (Å)	12,205
	a _R (Å)	5,238	a _R (Å)	5,226	a _R (Å)	5,231	a _R (Å)	5,206	a _R (Å)	5,211
	α _R (Å)	65,464	α _R (Å)	65,054	α _R (Å)	65,085	α _R (Å)	65,346	α _R (Å)	65,527
	V _R (Å ³)	113,71	V _R (Å ³)	112,07	V _R (Å ³)	112,47	V _R (Å ³)	111,35	V _R (Å ³)	112,07
ρ _M (g.cm ⁻³)	2,506		2,527		2,531		—		2,47	
phases observées	BCAl + B _β		BCAl + Al		BCAl + Al		—		—	

(* composition avant compression à chaud) ρ_M : densité mesurée.

TABLEAU 42 - Bandes d'absorption infra-rouge d'échantillons dopés en aluminium ou en silicium.
carbone dosé après frittage, poids % : (b) 14,2 ; (c) 14,5 ; (e) 12,9, fritté à 1900°C.

3-3 - Echantillons dopés contenant de l'aluminium ou du silicium

Comme dans le cas des échantillons précédents, des échantillons préparés par compression à chaud (2000°C 32,5 MPa 30 mn) puis broyés ont été introduits en relation avec l'étude de la structure du carbure de bore qui sera effectuée dans le chapitre V.

Le tableau 42 rassemble les résultats de l'étude par spectrométrie infra-rouge et de l'étude radiocristallographique effectuées sur ces échantillons.

Il faut noter que la structure cristallographique de ces composés est encore mal connue.

CONCLUSION : l'ensemble de l'étude des propriétés de la phase carbure de bore montre le rôle particulier joué par le composé à 13,3 at.C% : la variation des propriétés en fonction de la teneur en carbone présente un changement de pente pour cette stoechiométrie. Le chapitre V va développer un modèle de cette solution solide, pour tenter d'expliquer le rôle particulier de ce composé.

CHAPITRE V

MODELE DE LA SOLUTION SOLIDE : $B_{10,5}C - B_4C$
EN RELATION AVEC LES ÉTUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES
ET DE SPECTROSCOPIES INFRA-ROUGE ET RMN

CHAPITRE V

MODELE DE LA SOLUTION SOLIDE : $B_{10,5}C - B_4C$ EN RELATION AVEC LES ETUDES RADIOCRISTALLOGRAPHIQUES ET DE SPECTROSCOPIES INFRA-ROUGE ET RMN

Le carbure de bore fait partie de la famille des composés d'insertion du bore rhomboédrique α , au même titre que les composés suivants : le sous oxyde de bore $B_{12}O_2$, le siliciure de bore B_4Si , le sous phosphure de bore $B_{12}P_2$, le sulfure de bore $B_{12}S$ et le sous arsénure de bore $B_{13}As_2$ [17, 30, 43, 160].

1 - STRUCTURE CRISTALLINE DU BORE RHOMBOEDRIQUE α

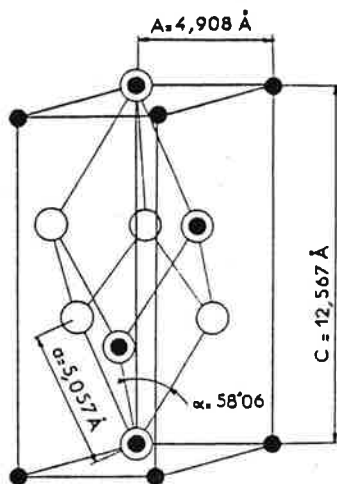
La structure de cette variété allotropique du bore a été déterminée par B.F. DECKER et J.S. KASPER à partir d'un monocristal obtenu par pyrolyse de BI_3 à $1000^\circ C$ [161].

La maille élémentaire est rhomboédrique et comporte 12 atomes de bore. Le groupe d'espace est $R\bar{3}m$, D_{3d}^5 . La densité théorique du matériau est de $2,464 g.cm^{-3}$. La maille élémentaire ($a_R = 5,057 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $\alpha_R = 58,6 \pm 0,05^\circ$) et la maille hexagonale multiple ($a_H = 4,908 \pm 0,003 \text{ \AA}$, $c_H = 12,567 \pm 0,007 \text{ \AA}$, 36 atomes par maille) sont schématisées sur la figure 84a.

Le réseau est constitué d'icosaèdres B_{12} presque réguliers (figure 84b), les atomes de bore se répartissent de la façon suivante (figure 84c) :

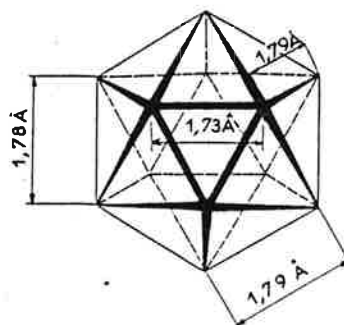
- 6 atomes sur les sites h_1 : $B(1)$ $x = 0,1961$, $z = 0,0245$ (sites équatoriaux).
- 6 atomes sur les sites h_2 : $B(2)$ $x = 0,1073$, $z = 0,1177$ (sites rhomboédraux).

H.C. LONGUET-HIGGINS et M. de V. ROBERTS ont montré à l'aide de la méthode L.C.A.O. que chaque icosaèdre B_{12} requiert 26 de ses 36 électrons pour ses liaisons internes [162], chaque atome de bore étant lié à 5 atomes de bore voisins ($B(1) - B(1) = 1,78 \text{ \AA}$, $B(1) - B(2) = 1,79 \text{ \AA}$ et $B(2) - B(2) = 1,73 \text{ \AA}$).

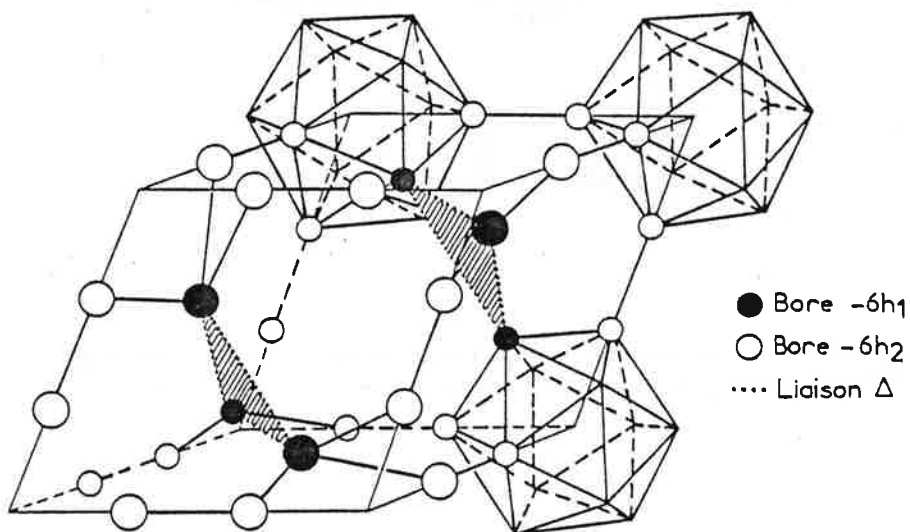


a) maille cristalline

- maille rhomboédrique
- maille hexagonale



b) icosaèdre B12



c) bore rhomboédrique α

Figure 84 — Structure cristalline du bore rhomboédrique α .

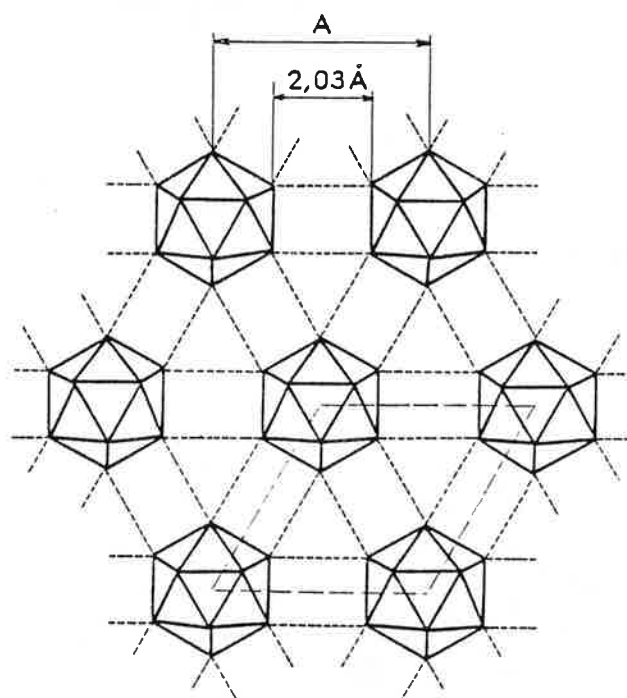


Figure 85 — Structure cristalline du bore rhomboédrique α : liaisons Δ et feuillet d'icosaèdres B₁₂ centré dans le plan (001).

Les liaisons intericosaédriques sont assurées par les électrons restant :

- 6 électrons (électrons rhomboédriques) participent aux 6 liaisons covalentes $B(2) - B(2)'$ ($= 1,71 \text{ \AA}$) dirigées suivant les arêtes du rhomboèdre.

- 4 électrons (électrons équatoriaux) participent à 6 liaisons Δ liant chaque icosaèdre à ses six voisins, la distance $B(1) - B(1)'$ étant égale à $2,03 \text{ \AA}$ (figure 85). La méthode L.C.A.O. a mis en évidence un déficit électronique de deux électrons au niveau de la liaison Δ .

La structure peut être considérée comme formée de feuillets constitués d'icosaèdres B_{12} qui sont parallèles au plan de base de la maille hexagonale (figure 85). La cohésion entre les feuillets est assurée par les six liaisons covalentes $B(2) - B(2)'$.

Il a été suggéré que la théorie de LONGUET-HIGGINS et ROBERTS doit être abandonnée et remplacée par des calculs basés sur la théorie des bandes [128]. Cette théorie a été appliquée récemment au carbure de bore $B_{13}C_2$ (13,3 at.C%) [163] en utilisant les données cristallographiques publiées par KIRFEL, GUPTA et WILL [164].

L'existence d'un espace de grande taille au centre de chaque maille rhomboédrique favorise : - la diffusion d'atomes étrangers au sein du réseau tridimensionnel constitué d'icosaèdres B_{12} [31]

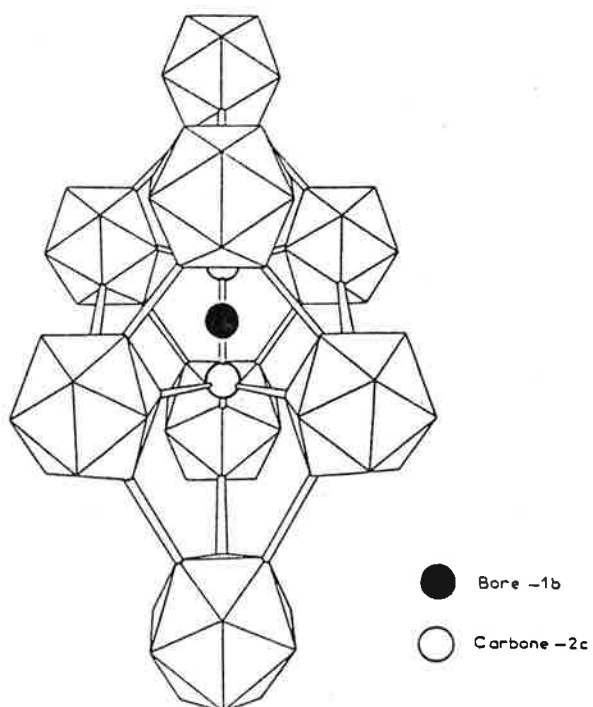
- et la formation des composés suivants : $B_{12}C_3$ et $B_{13}C_2$, $B_{12}O_2$, B_4Si , $B_{12}P_2$, $B_{12}S$ et $B_{13}As_2$.

2 - STRUCTURE CRISTALLINE DU CARBURE DE BORE

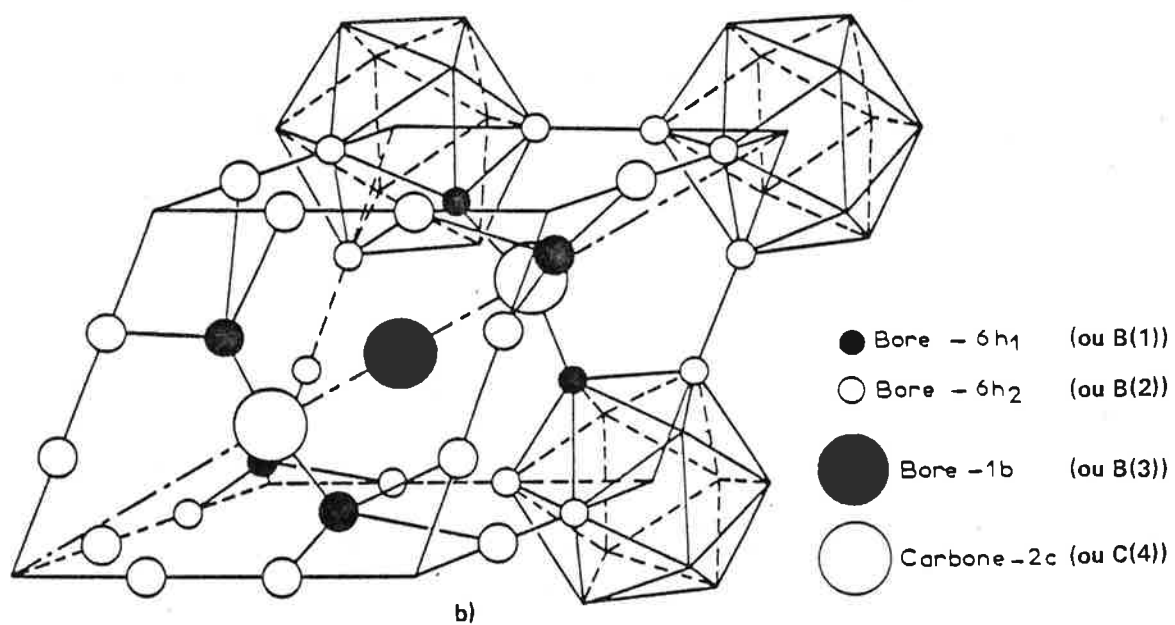
2-1 - Composés particuliers : $B_{12}C_3$ (B_4C 20 at.C%) et $B_{13}C_2$ (13,3 at.C%)

Historiquement les premières structures cristallographiques étudiées correspondaient au composé de formule $B_{12}C_3$ (ou B_4C : 20 at.C%) de densité $2,52 \text{ g.cm}^{-3}$ [126, 165]. La maille élémentaire est rhomboédrique $a_R = 5,19 \text{ \AA}$, $\alpha = 66^\circ 18'$ ($a_H = 5,60 \text{ \AA}$, $c_H = 12,12 \text{ \AA}$ en coordonnées hexagonales) et possède 15 atomes par maille, le groupe d'espace est $R\bar{3}m, D_{3d}^5$.

Comme pour le bore rhomboédrique α , les atomes de bore forment des icosaèdres B_{12} aux sommets d'un rhomboèdre (figure 86).



a)



b)

Figure 86 – Structure cristalline du carbure de bore :
a) vue en perspective cavalière
b) sites cristallographiques (d'après [168]).

- Les atomes de carbone constituent une chaîne linéaire C-C-C sur la diagonale principale du rhomboèdre : axe c_H dans le système hexagonal avec :

- 1 atome de carbone C(3) en position b : $(0,0,1/2)_{Hex.}$
- 2 atomes de carbone C(4) en position 2c : $(0,0,0,385)_{Hex.}$

- Les atomes de bore se répartissent, dans les icosaèdres, de la façon suivante :

- 6 atomes de bore B(1) sur les sites $6h_1$: $(1/6, 1/6, 0,360)_{Hex.}$
(sites équatoriaux)
- 6 atomes de bore B(2) sur les sites $6h_2$: $(0,106, 0,106, 0,113)_{Hex.}$
(sites rhomboédraux)

et assurent chacun cinq liaisons intra icosaédriques. Ils se différencient par le fait que les atomes B(2) assurent les liaisons inter icosaédriques et que les atomes B(1) sont liés avec l'atome situé au bout de la chaîne centrale : C(4) en position 2c. Ces liaisons B-C, plus fortes que les liaisons Δ à trois centres du bore rhomboédrique α seraient responsables de la grande stabilité du carbure de bore.

Ces études préliminaires ont été remises en cause par des travaux plus récents ; en effet des études de RMN [166] ont permis de montrer que pour un cristal de composition très voisine de $B_{12}C_3$ (ou B_4C) la position centrale de la chaîne C-C-C (site b) était occupée à 60 % par un atome de bore. BECHER et THEVENOT ont confirmé par spectrométrie d'absorption IR, l'existence de la chaîne C-B-C pour des composés B_4C et $B_{5,52}C$ [43]. Ces différentes études montrent, elles aussi, le rôle particulier du carbure de bore $B_{13}C_2$ ou $B_{12}CBC$ (13,33 at.C%) dont la structure cristallographique a été étudiée par WILL et ses collaborateurs [128, 164, 167]. La chaîne C-B-C et deux icosaèdres B_{12} adjacents ont été représentés sur la figure 87. WILL et KOSSOBUTZKI [128] ont mis en évidence une chaîne plane B_4C_2 (figure 88) qui contribuerait elle aussi à la grande stabilité de la structure.

Le carbure de bore B_4C ou $B_{12}C_3$ (20 at.C%) s'écrit en fait $B_{11}C(CBC)$ avec comme conséquence une substitution d'un bore par un carbone dans les icosaèdres. Le site cristallographique concerné est différent selon les auteurs (Tableau 43).

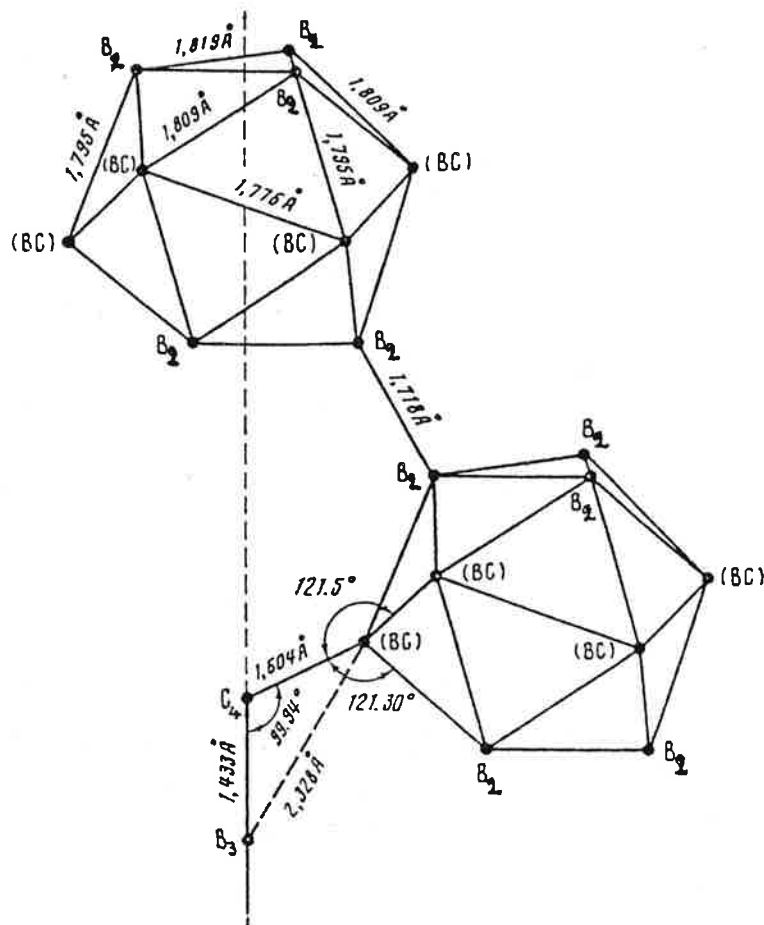


Figure 87 — Sites cristallographiques et liaison atomique pour le carbure de bore ($B_{11,5}C_{0,5}$) (CBC) d'après [169]. ($B(2)$ site h2, (BC) site h4).

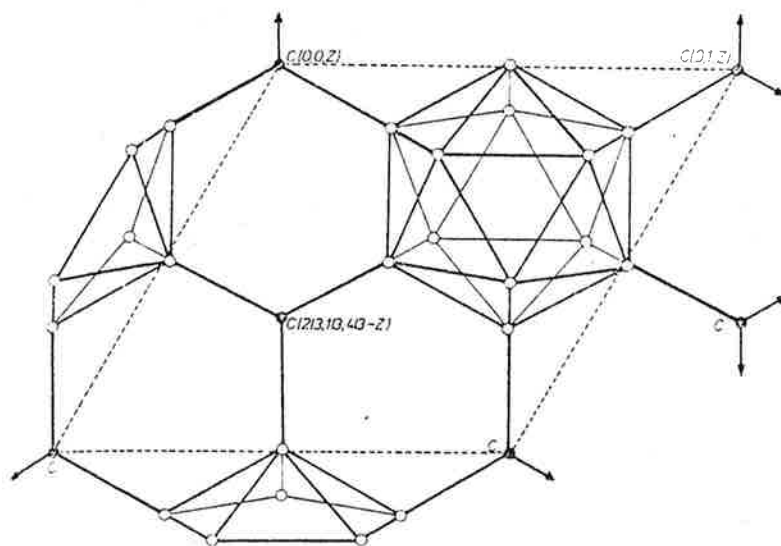


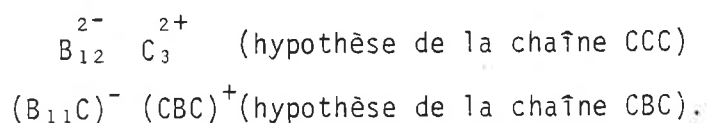
Figure 88 — Projection de la structure sur un plan perpendiculaire à la chaîne CBC, montrant des icosaèdres B_{12} liés par une chaîne plane B_4C_2 (d'après [128]).

Site cristallographique	Moyen d'étude		
	radio-cristallographie	Infra-rouge	RMN
h_1 ou h_2 non précisé	30 94	43 158	—
h_1	169 172 *	—	168 *
h_2	53 172 *	—	166 168 *

* répartition au hasard sur les sites h_1 et h_2

TABEAU 43 - carbure de bore $B_{11}C$ CBC, Substitution dans les icosaèdres, hypothèses sur le site cristallographique concerné.

D'après la théorie de LONGUET, HIGGINS et ROBERTS [162], la répartition électronique pour le carbure de bore $B_{12}C_3$ devrait s'effectuer de la façon suivante :



Pour le carbure de bore $B_{13}C_2$ ou $B_{12}C$ CBC (13,3 at.C%) WILL et KOSSOBUTZKI [128] ont mis en évidence un transfert de 0,7 électron de l'atome de bore du centre de la chaîne CBC vers les icosaèdres. La répartition électronique se ferait de la façon suivante : $(CB^+C) B_{12}^-$. Le déficit électronique ne serait plus que d'un électron au niveau des icosaèdres B_{12} .

Un nouvel affinement de la structure [164] a remis en cause le possible transfert électronique de la chaîne CBC vers les icosaèdres B_{12} . La répartition électronique trouvée est la suivante : $B_{12} (C^{-0,25} B^{+0,5} C^{-0,25})$.

2-2 - Composés de différentes compositions

2-2-1 - Nombre d'atomes par maille

Actuellement la plupart des auteurs de la littérature ont engagé la discussion sur l'établissement d'une structure cristallographique qui prenne en compte la totalité du domaine d'existence de la phase. Les principaux résultats concernant l'étude radiocristallographique d'échantillons de différentes compositions sont rassemblés dans le tableau 44.

Formule	Composition C at. %	système hexagonal		maille élémentaire (rhomboédrique)		densité théorique ρ_{RX}	densité mesurée ρ_M	Nombre d'atomes par maille	Réf.
		a_H	c_H	Volume V_R	Masse M_R				
B_{α}^{***}	0	4,908	12,567	87,387 (7)	129,72	2,464	2,46	11,98	[161]
$B_{9,28}C$	9,72	5,6720 (1)	12,1428(2)	112,733 (6)	166,8 (1)*	2,456*	2,455-2,457	15,26	[94]
$B_{8,8}C$	10,18	5,630	12,165	111,311	167,48*	2,498*	2,498	15,33	[123]
B_7C	12,50	5,67	12,19	113,13	164,40**	2,412**	2,47	15,36	[90]
$B_{13}C_{1,92-1,96}$	12,87-13,10	5,617	12,099	110,20	163,59-164,07**	2,464-2,472**	2,44 - 2,48	14,77-15,01	[125, 128]
$B_{6,5}C$	13,33	5,633 (1)	12,164(2)	111,43	164,56**	2,452**	2,48	15,175	[164]
$B_{5,66}C$	15,02	5,65	12,15	111,97	164,85**	2,444**	2,484	15,25	[90]
B_5C	16,67	5,612	12,114	110,137	165,15**	2,489**	2,49	15,01	[169]
$B_{11,918}C$	16,90	5,60	12,09	109,60	159,12*	2,41*	2,41	14,44	[170]
$B_{4,45}C$	18,33	5,600	12,07	109,27	165,45**	2,514**	2,52	15,01	[53]
$(B_{13}C_2)C_{0,95-1,0}$	18,49-18,75	5,61	12,07	109,66	175,96-176,56* 165,75**	2,66 - 2,67*	2,51 - 2,52	15,03-15,09	[125]
B_4C	20,0	5,60	12,12	109,72	165,75**	2,508**	2,52	15,07	[126]
B_4C	20,0	5,61	12,07	109,66	165,75**	2,509**	2,51	15,01	[90]
B_4C	20,0	5,598	12,094	109,41	165,75**	2,515**	2,52	15,03	[30]
B_4C	20,0	5,599 (7)	12,073(8)	109,29	165,75**	2,518**	2,52	15,02	[171]
B_4C	20,0	5,605 (1)	12,084(3)	109,60	165,75**	2,510**	2,51	15,00	[127]
B_4C	20,0	5,6039	12,079	109,50	165,75**	2,512**	2,52	15,02	[94]

* : Masse molaire et densité correspondant aux mesures expérimentales.

** : Masse molaire et densité calculée d'après un modèle à 15 atomes par maille [90].

*** : Structure d'accueil à 12 atomes par maille.

TABLEAU 44 - Revue de la littérature concernant l'étude radiocristallographique de carbures de bore de différentes compositions.

La masse moléculaire M_R correspond à la masse des atomes contenus dans la maille élémentaire rhomboédrique :

$$M_R = \frac{n}{100} (|C| \times 12,01 + |B| \times 10,81) \quad (\text{grammes})$$

avec n = nombre d'atomes par maille

$|C|$ = atomes de carbone %

$|B|$ = atomes de bore % ($|B| = 100 - |C|$).

Pour certaines études [repérées**] le modèle de solution solide est basé sur la structure idéale à 15 atomes par maille soit :

- B_{12} (CCC) pour les études anciennes.
- $B_{11}C$ (CBC) pour les études plus récentes.

Dans cette hypothèse les composés étudiés sont obtenus par substitution d'un bore ou d'un carbone sur la chaîne centrale ou dans les icosaèdres. La densité théorique ρ_{RX} est alors calculée à l'aide de la formule :

$$\rho_{RX} = \frac{1,66 M_R}{V_R} \quad \text{avec } M_R \text{ correspondant à } n = 15 \text{ atomes, exprimée en grammes}$$

V_R = volume de la maille rhomboédrique (\AA^3)

ρ_{RX} est obtenue en g.cm^{-3}

Pour les autres études [repérées*] le nombre d'atomes par maille est calculé d'après la formule suivante :

$$n = \frac{100 M_R}{|C| \times 12,01 + |B| \times 10,81}$$

$$\text{avec } M_R \text{ (en grammes)} = \frac{d_M V_R}{1,66}, \quad d_M = \text{densité mesurée (g.cm}^{-3}\text{)}$$

V_R = volume de la maille rhomboédrique (\AA^3)

$|C|, |B|$: composition atomes % ($|B| = 100 - |C|$)

Ces formules ne tiennent compte d'aucune hypothèse. Le nombre d'atomes par maille obtenu est représentatif du composé étudié. Nous avons reporté dans le tableau 44 la valeur de n calculée pour tous les composés étudiés.

Nous pouvons constater que la valeur du nombre d'atomes par maille est :

Composition at.C%	M_R masse de la maille élémentaire ($\pm 0,3$) (g)	n_T nombre d'atomes par maille ($\pm 0,15$)	n_C : nombre d'atomes de carbone ($\pm 0,08$)	n_B : nombre d'atomes de bore ($\pm 0,08$)
8,8	166,97	15,30	1,35	13,95
11,2	167,05	15,26	1,71	13,55
11,8	166,78	15,23	1,80	13,43
12,8	166,90	15,22	1,95	13,28
13,4	166,71	15,20	2,04	13,16
14,8	166,82	15,18	2,25	12,94
16,2	166,79	15,16	2,46	12,70
16,8	166,73	15,14	2,54	12,60
17,4	166,71	15,13	2,63	12,50
20,0	166,64	15,08	3,02	12,06

TABLERAU 45 - Masse de la maille élémentaire, nombres d'atomes par maille calculés pour des échantillons comprimés à chaud.

- sensiblement voisine de 15 pour les composés riches en carbone (type B_4C)
- et en général supérieure à 15 atomes pour les composés riches en bore.

Nous avons reporté dans le tableau 45 et la figure 89 nos résultats concernant le calcul :

- de la masse de la maille élémentaire : M_R
- du nombre d'atomes total par maille (n_T)
- du nombre d'atomes de carbone (n_C) et de bore (n_B) par maille.

Ces valeurs ont été obtenues à partir des valeurs des paramètres de la maille rhomboédrique et des valeurs de la densité (cf. § 2-3-4, chapitre II) obtenues pour des échantillons comprimés à chaud.

Nos résultats montrent que ces différentes valeurs varient linéairement avec la teneur en carbone (figure 89) :

- la masse de la maille rhomboédrique M_R , le nombre d'atomes total n_T , le nombre d'atomes de bore par maille n_B , diminuent quand la teneur en carbone augmente.
- le nombre d'atomes de carbone par maille n_C augmente avec la teneur en carbone.

Les équations correspondant aux différentes droites de régression, ainsi que les valeurs calculées pour les composés qui contiennent 8,8, 13,33, et 20 at.C% sont rassemblées dans le tableau 46.

	droite de régression(C at %)	Coefficient de corrélation	Valeurs calculées		
			8,8 at.C%	13,33at.C%	20,0 at.C%
M_R (g)	$167,25 - 0,031 C $	- 0,80	166,98	166,84	166,64
n_T	$15,47 - 0,019 C $	- 0,99	15,30	15,21	15,08
n_C	$0,038 + 0,1491 C $	+ 0,99	1,35	2,03	3,02
n_B	$15,43 - 0,169 C $	- 0,99	13,95	13,18	12,06

TABEAU 46 - Droites de régression correspondant aux variations : de la masse de la maille élémentaire, du nombre d'atomes total, du nombre d'atomes de bore ou de carbone par maille, en fonction de la teneur en carbone.

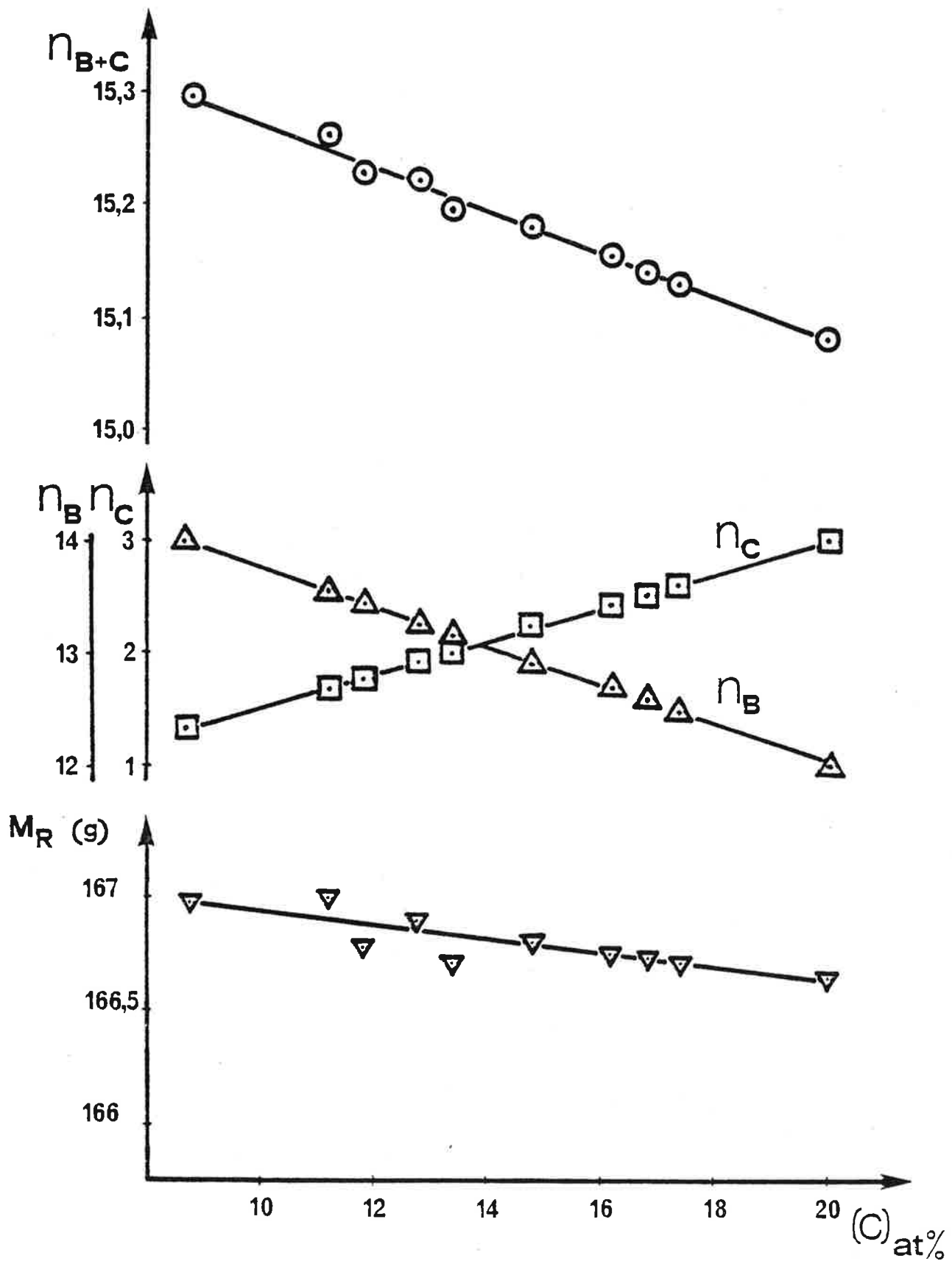


Figure 89 – Variation de la masse de la maille élémentaire M_R , et du nombre d'atomes par maille en fonction de la teneur en carbone pour des échantillons comprimés à chaud.

n_{B+C} : nombre total d'atomes, n_B : nombre d'atomes de bore, n_C : nombre d'atomes de carbone.

Le composé limite riche en carbone : 20 at.C% (" B_4C ") comprend 15,08 atomes par maille, soit 12,06 atomes de bore et 3,02 atomes de carbone. Il peut être assimilé, aux erreurs expérimentales près, au composé $B_{12}C_3$ qui comprend 15 atomes par maille (cf. Tableau 44).

Le composé limite riche en bore : 8,8 at.C% (" $B_{10,4}C$ ") comprend 15,30 atomes par maille soit 13,95 atomes de bore et 1,35 atomes de carbone. Il peut être assimilé aux erreurs expérimentales près au composé $B_{14}C_{1,33}$ (8,7 at.C%) qui comprend 15,33 atomes par maille, soit 1/3 atome de plus que pour le composé limite riche en carbone.

Il faut noter que, sur les courbes de la figure 89, le composé à 13,33 at.C% n'est pas un composé particulier du domaine d'homogénéité de la phase. La maille correspondante comporte 15,21 atomes (13,18 atomes de bore et 2,03 atomes de carbone, tableau 46) soit 0,21 atome de plus que le composé $B_{13}C_2$ qui a été décrit dans les études antérieures (cf. tableau 44).

D'après les droites de régression du tableau 46, le composé qui aurait une teneur en carbone nulle contiendrait 15,47 atomes de bore par maille, ce qui ne correspond à aucune variété allotropique connue pour le bore.

Nos résultats ainsi que nos observations concernant les résultats de l'étude bibliographique (cf. Tableau 44), montrent que la solution solide peut s'expliquer pour une part par un mécanisme d'insertion d'atomes dans la maille cristalline du carbure de bore à 20 at.C%.

2-2-2 - Sites cristallographiques observés dans les études antérieures

Nous avons rassemblé dans le tableau 47, les différentes hypothèses concernant les modèles de la solution solide qui ont été décrits dans les études antérieures. Parmi toutes ces hypothèses, seuls les modèles 5, 6 et 7a sont compatibles avec nos résultats : $n_T \geq 15$.

De nombreuses possibilités ont été évoquées, elles prennent en compte :

- les sites cristallographiques relatifs au composé $B_{12}C_3$ (ou " B_4C ") que ce soient les sites des icosaèdres B_{12} ou les sites de la chaîne CBC (ou CCC).

Le tableau 48 présente les positions de ces sites qui ont été calculées pour chaque étude. Les valeurs publiées sont très voisines.

modèle n°	Icosaèdre	Chaîne centrale	Atomes interstitiels	n = nombre d'atomes par maille	Références
1	B ₁₂	défaut d'occupation sur les sites b : C B ₁ -x C avec x < 1	—	n ≤ 15	172
2	B ₁₁ C	défaut d'occupation dans la chaîne C-B-C	—	n ≤ 15	43
3	B ₁₂ -x C _x	défaut d'occupation dans la chaîne CCC	—	n ≤ 15	170
4	B ₁₂	substitution en site b ou c	—	n = 15	90
5	B ₁₂	CCC	- atomes en position c' (0,0,z') - atomes en position h (x,x,z)	n ≥ 15	126
6	B ₁₂	CBC	- bore interstitiel - carbone interstitiel	n ≥ 15	123
7(a)	B ₁₂	défaut d'occupation de la chaîne CBC (remplacé par une chaîne B _n)	- atomes en position c' (0;0;0,4146) - atomes en position i (x,y,z)	n ≥ 15	94
7(b)	B ₁₂ -x C _x	CBC	—	n = 15	94, 158,172

(a) de 9,7 à 13,33 at.C%

(b) de 13,33 à 20,0 at.C%

TABLEAU 47 - Modèles de solutions solides de la littérature.

Composés étudiés										
Atome	Site	Position	B_{α} 161	$B_{9, 28C}$ 94	$B_{6, 5C}$ 128	$B_{6, 5C}$ 164	B_{5C} 169	$B_{4, 918C}$ 170	B_{4C} 165	B_{4C} 126
B(1)	18h ₁	x :	0,1961	0,16378 (9)	0,1628 (5)	0,16311 (9)	0,1623	0,158	0,166	0,166
		z :	0,3578	0,35934 (6)	0,35838(0)	0,35883 (7)	0,3588	0,359	0,360	0,360
B(2)	18h ₂	x :	0,1073	0,10709 (9)	0,1074 (5)	0,10778 (2)	0,1079	0,115	0,106	0,106
		z :	0,1177	0,11354 (7)	0,1137 (8)	0,11341 (9)	0,1138	0,115	0,115	0,113
C(4)	6c	z :	—	0,3816 (1)	0,3823 (3)	0,38239 (3)	0,3815	0,395	0,380	0,385
		R (coefficient de reliabilité)	R : —	0,0605 0,0877	0,043 —	0,042 0,026	0,055 —	0,117 —	0,27 —	— —

avec B(1) et B(2) en 18 h : x, -x, z
 B(3) en 3b : 0, 0, 1/2
 C(4) en 6c : 0, 0, z.

TABLEAU 48 - Sites cristallographiques observés pour les icosaèdres B₁₂ et la chaîne CBC (ou CCC).

- de nouveaux sites qui peuvent accueillir des atomes en position interstitielle :

* YAKEL [94] a mis en évidence un groupement B_4 constitué de :

- 2 bores B(5) sur des sites 2c (0, 0, 0,4146(4)).
- 2 bores B(6) sur des sites 36i (0,264(2), 0,051(3), 0,501(2)).

La figure 90 présente une comparaison entre la structure classique comportant la chaîne CBC et la structure publiée par YAKEL.

Les atomes B(5) (n° 16 et 18, figure 90) sont liés à 3B(1) (n° 12, 10' et 8'') et aux deux atomes B(6) (n° 17 et 19). Les atomes B(6) (n° 17 et 19) sont liés à 2 B(2) (n° 6 et 1'''), à 1B(1) (n° 12) et aux deux atomes B(5).

* KIRFEL, GUPTA et WILL [164] ont trouvé, lors de l'affinement de la structure d'un cristal de composition voisine de $B_{13}C_2$ (13,3 at.C%), une accumulation de charges de densité $0,6 \text{ e } \text{\AA}^{-3}$ située sur l'axe C_H au centre de la cavité entre les icosaèdres B_{12} et la chaîne CBC (site 2C : $z = 0,7709$ ou $0,2291$). Selon ces auteurs cette accumulation de charges pourrait être liée à la présence de carbone sur ce site soit 0,027 atome de carbone pour le composé étudié.

* NEIDHARD, MATTES et BECHER [173] ont étudié un composé, dopé par 2,2 atomes pour cent d'aluminium, de formule $B_{13,33} C_{1,33} Al_{0,33}$. Pour ce composé (figure 91) - les sites $h_{(1)}$ et $h_{(2)}$ des icosaèdres sont occupés par des atomes de bore B(1) et B(2).

- le site b au centre de la chaîne est occupé par 0,66 atome de bore B(3)
- les sites 2c contiennent 1,34 atome de carbone et 0,66 atome de bore.
- l'aluminium étant situé sur un site Z(1) qui est en fait un site h de la structure cristalline (site h_3).

Dans les études antérieures, les hypothèses avancées sont différentes voire contradictoires selon les auteurs. Ces différences ont à notre avis plusieurs causes :

- Les conditions de préparation des composés sont différentes selon les études : fusion, frittage, C.V.D. (dépôt chimique en phase vapeur). Il peut exister des phases hors équilibre thermodynamique.

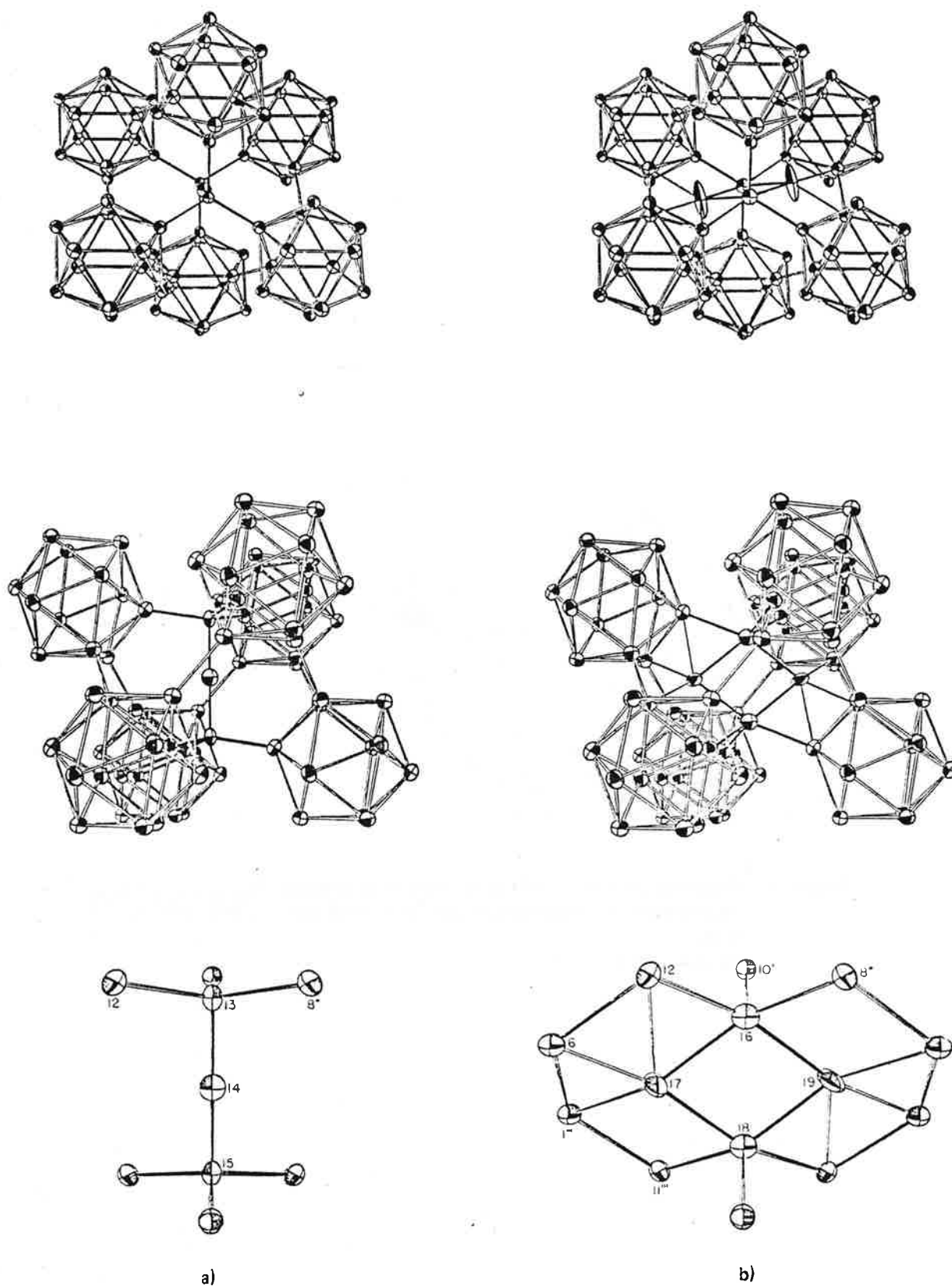


Figure 90 — Structure cristalline du carbure de bore :
 comparaison entre les structures cristallines (d'après [94]).
 a) comportant une chaîne CBC
 b) comportant une chaîne B_4 .

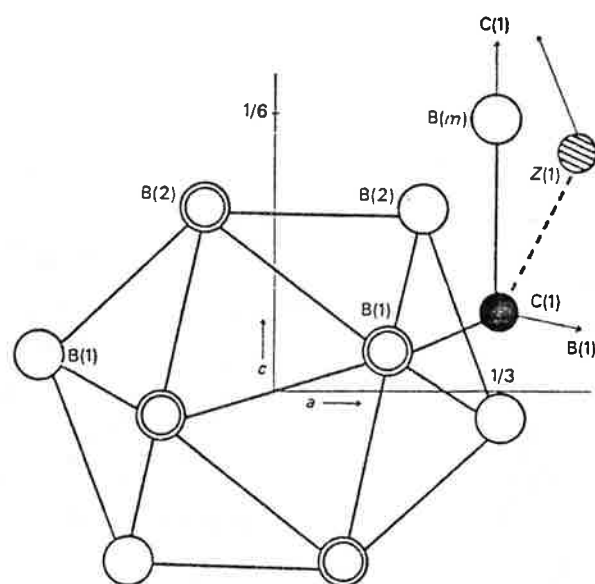


Figure 91 — Projection sur le plan (100) de la structure du composé $B_{13,33}C_{1,33}Al_{0,33}$ montrant les sites cristallographiques : B(1), B(2), B(3) (ou Bm), C(4) (ou C(1)) et Z(1).
(d'après [173]).

- Les difficultés liées à l'analyse des petits cristaux utilisés pour la détermination de la structure.

- La précision des mesures de densité des composés étudiés.

- La faible différence entre les caractéristiques physiques (facteur atomique) du bore et du carbone rend très difficile la possibilité de distinguer ces deux atomes sur les sites cristallographiques.

2-2-3 - Calcul des distances interatomiques

Nous avons reporté dans le tableau 49 et la figure 92, la valeur des distances interatomiques en fonction de la teneur en carbone, pour les atomes situés sur les sites B(1), B(2), B(3) et C(4) (structure classique B₁₂ CBC, voir figure 87). Dans ce but, nous avons pris pour chaque site les coordonnées suivantes (valeurs moyennes des études les plus récentes) :

	x : 0,1631		x : 0,1076
B(1)	y : -0,1631	B(2)	y : -0,1076
	z : 0,3590		z : 0,1136
	x : 0		x : 0
B(3)	y : 0	C(4)	y : 0
	z : 0,5		z : 0,3818

La distance entre chaque site est calculée à partir de la formule :

$$d_{1-2} = \sqrt{2a_H^2 (X_2 - X_1)^2 + c_H^2 (Z_2 - Z_1)^2 + a_H^2 (X_2 - X_1) (Y_2 - Y_1)}$$

Les valeurs obtenues sont très proches de celles des études antérieures [94, 128, 164, 169, 170].

Nous pouvons voir sur la figure 92 que les distances interatomiques diminuent quand la teneur en carbone augmente. Les courbes obtenues présentent pratiquement toutes, une discontinuité pour le composé à 13,3 at.%, ce qui met en évidence, une fois de plus, le rôle particulier de ce composé dans la solution solide.

Composition at. C%	liaisons intra icosaoédriques (Å)				liaison (Å) inter icosaoédrique B(2)-B(2)'	autres liaisons (Å)	
	B(1)-B(1)	B(2)-B(2)	B(1)-B(2) (6)	B(2)-B(2) (12)		B(1)-C(4)	B(3)-C(4)
8,8	1,7799	1,8241	1,8060	1,8108	1,7356	1,6214	1,4416
11,2	1,7758	1,8193	1,8058	1,8078	1,7338	1,6172	1,4419
11,8	1,7754	1,8186	1,8070	1,8079	1,7343	1,6166	1,4430
12,8	1,7731	1,8161	1,8059	1,8060	1,7327	1,6145	1,4423
13,4	1,7727	1,8158	1,8037	1,8050	1,7313	1,6142	1,4403
14,8	1,7704	1,8131	1,8042	1,8035	1,7306	1,6118	1,4410
16,2	1,7696	1,8130	1,7991	1,8014	1,7275	1,6116	1,4365
16,8	1,7687	1,8121	1,7981	1,8005	1,7266	1,6103	1,4357
17,4	1,7682	1,8117	1,7966	1,7996	1,7255	1,6104	1,4343
20,0	1,7661	1,8102	1,7908	1,7964	1,7215	1,6090	1,4293

TABLEAU 49 - Distances inter atomiques calculées pour nos échantillons de carbure de bore comprimés à chaud.

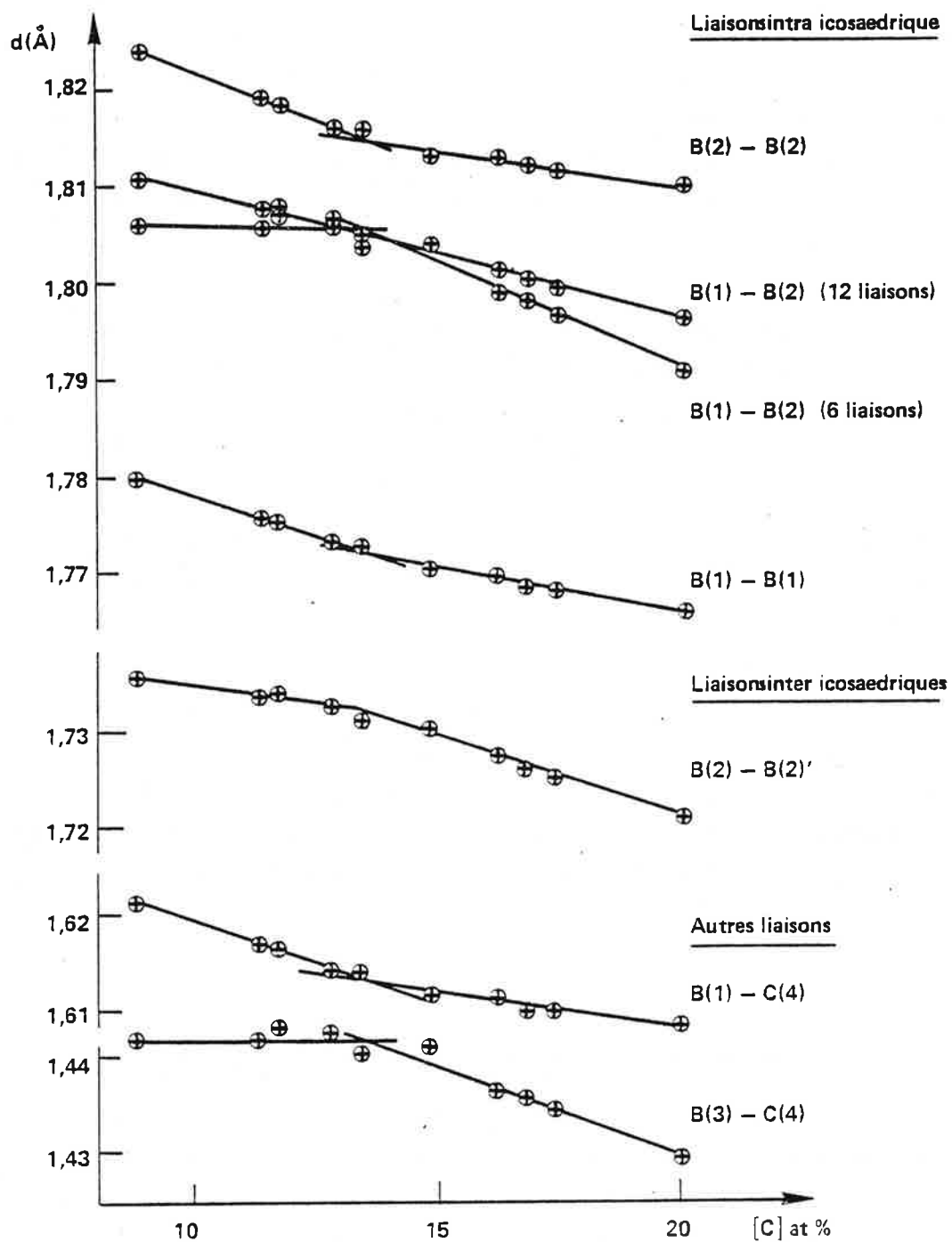


Figure 92 – Distances interatomiques calculées pour des échantillons comprimés à chaud.

2-2-3 - Modèle de la solution solide

Les résultats de l'étude du nombre d'atomes par maille a montré (cf. § 2-2-1, chapitre V) que le composé à 20 at.C% contient 15 atomes par maille. La structure peut donc être représentée par les formules B_{12} (CCC) ou $B_{11}C$ (CBC).

Résultats de l'étude par spectrométrie infra-rouge

L'étude des bandes d'absorption infra-rouge peut apporter une contribution intéressante pour l'étude de ce composé. BECHER et THEVENOT ont attribué à chaque bande observée la vibration d'un ou de plusieurs groupements caractéristiques de la structure [43]. La fréquence à 1560 cm^{-1} peut être attribuée d'une façon certaine à la fréquence de vibration de valence asymétrique de la chaîne CBC (ν_a CBC).

Le déplacement lié aux différents isotopes du bore et du carbone peut être calculé pour la chaîne CBC [175] :

$$* \text{CBC} \rightarrow \text{C}^{10}\text{BC} : \frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{M_B^{11} - M_B^{10}}{M_B^{10}} \times \frac{M_C^{12}}{M_B^{11} + 2M_C^{12}} = 0,0343$$

La fréquence ν_a CBC est égale à 1560 cm^{-1} [43]. La fréquence ν_a C^{10}BC calculée est égale à 1613 cm^{-1} ce qui est en accord avec la fréquence observée soit 1610 cm^{-1} (Tableau 41).

$$* \text{CBC} \rightarrow {}^{13}\text{CB}^{13}\text{C} : \frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{1}{2} \frac{M_C^{13} - M_C^{12}}{M_B^{11} + 2M_C^{12}} \times \frac{M_B^{11}}{M_C^{13}} = -0,0121$$

La fréquence ν_a ${}^{13}\text{CB}^{13}\text{C}$ calculée est égale à 1541 cm^{-1} ce qui est en accord avec la fréquence observée, soit 1535 cm^{-1} . Ce résultat confirme la présence du bore au centre de la chaîne CBC, ce qui implique la présence de carbone dans les icosaèdres B_{12} .

Résultats de l'étude radiocristallographique

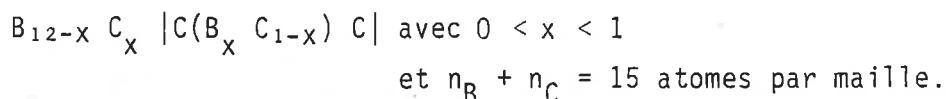
Le paramètre de maille c_H (chaîne CBC), la distance B(3) - C(4) augmentent quand la teneur en carbone diminue entre 20 et 13,3 at.C%, puis restent stables entre 13,3 et 8,8 at.C%. La variation observée entre 13,3 et 20,0 at.C% provient certainement de la substitution partielle d'un bore du centre de la chaîne par un carbone (les longueurs des liaisons B-C étant plus courtes que les distances B-B [126]). Cette observation peut se traduire de la façon suivante :



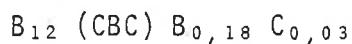
La chaîne CBC reste stable dans le domaine de concentration 8,7 (ou 8,8) à 13,3 at.C%.

Le paramètre de la maille rhomboédrique a_R et la distance B(2)-B(2)' augmentent quand la teneur en carbone diminue entre 20 et 13,3 at.C% puis ces deux valeurs n'augmentent plus que très légèrement entre 13,3 et 8,8 at.C%. Du fait que la liaison B-C est plus courte que B-B, ces variations montrent que la substitution du bore par un carbone dans les icosaèdres peut s'effectuer sur les sites h_2 (bore B(2) figure 86). Toutefois nos mesures en première analyse, n'excluent pas la possibilité d'une substitution possible sur les sites h_1 .

Dans ce cas la structure du composé à 20 at.C% peut s'écrire :

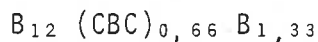


Le composé à 13,3 at.C% ($n = 15,21$ atomes par maille) correspond à la formule suivante :



La structure contient 0,21 atome en position interstitielle .

Le composé limite riche en bore à 8,7 at.C% ($n = 15,33$ atomes par maille) serait représenté par la formule :



Nous aurions dans ce cas une substitution de la chaîne CBC par des atomes de bore sans qu'il soit possible de préciser la nature des sites occupés. Cependant cette structure est à rapprocher de celles de certaines études antérieures (cf. § 2-2-2, chapitre V [94, 173]) qui présentent des sites pouvant accueillir ces atomes.

Il faut noter que nous n'avons pas retenu le modèle qui permettrait de passer régulièrement du composé à 8,7 at.C% au composé à 20,0 at.C% soit :

- * $B_{11}C (CBC) (20 \text{ at.C\%})$
- * $B_{11,59}C_{0,41} (CBC)_{0,81} B_{0,79} (13,3 \text{ at.C\%})$
- * $B_{12} (CBC)_{0,66} B_{1,33} (8,7 \text{ at.C\%})$

du fait : - des changements de pentes observés pour de nombreuses propriétés physiques dans le cas du composé à 13,3 at.C%,

- et de la substitution partielle d'un atome de bore du centre de la chaîne par un carbone pour les composés riches en carbone.

Résultats des premiers essais de RMN

Les études antérieures concernant la résonance magnétique nucléaire du ^{11}B pour le composé " B_4C " ont mis en évidence un gradient de champ électrique dans le solide et ont permis l'observation de trois couplages quadrupolaires : $\nu_Q = e^2pQ$

qui sont respectivement égaux à : $\nu_{Q_1} = 0$ [166,168] ; $\nu_{Q_2} = 1,3$ MHz [166] et 1,06 MHz [168] et $\nu_{Q_3} = 5,58$ MHz [166] et 5,48 MHz [168].

Deux types d'interprétation des spectres ont été proposés antérieurement :

* Selon SILVER et BRAY [166], le couplage quadrupolaire $\nu_{Q_1} \approx 0$ correspond aux atomes de bore qui occupent les sites équatoriaux (sites h_1 , figure 86). Le couplage des atomes de bore en position rhomboédrique (site h_2 , figure 86) est égal à $\nu_{Q_2} = 1,3$ MHz ; celui des atomes de bore en position b (chaîne CBC) est égal à $\nu_{Q_3} = 5,58$ MHz. Le modèle proposé par SILVER et BRAY prévoit que le rapport du nombre de noyaux qui correspond au doublet $\nu_{Q_2} = 1,3$ MHz au nombre de noyaux qui correspond à la composante centrale est égal à : $\frac{6}{6} = 1$ s'il n'y a pas de substitution du bore par du carbone dans les icosaèdres (cas du composé idéal B_{12} (CCC)). Pour le composé idéal $B_{11}C$ (CBC) ce rapport doit être égal à : $\frac{6}{5} = 1,2$ dans le cas d'une substitution sur les sites équatoriaux et à : $\frac{5}{6} = 0,83$ dans le cas d'une substitution sur les sites rhomboédriques. Pour ce même composé le rapport du nombre de noyaux qui correspond au doublet $\nu_{Q_3} = 5,58$ MHz au nombre de noyaux qui correspond aux couplages $\nu_{Q_1} = 0$ et $\nu_{Q_2} = 1,3$ MHz est égal à : $\frac{1}{11} = 0,09$.

* Selon HYNES et ALEXANDER [168], les sites cristallographiques dans les icosaèdres sont équivalents, les atomes de bore ne diffèrent entre eux que par la nature de leurs proches voisins :

- la composante centrale $\nu_{Q_1} \approx 0$ correspond au couplage des atomes de bore qui n'ont que des atomes de bore comme proches voisins.

- le doublet $\nu_{Q_2} = 1,06$ MHz correspond aux couplages des atomes de bore qui ont un atome de bore comme proche voisin.

- le doublet $\nu_{Q_3} = 5,48$ MHz correspond au couplage des atomes de bore qui ont deux atomes de bore comme proches voisins (Pour ces auteurs la présence pour les atomes de bore dans les icosaèdres de deux atomes de carbone comme proches voisins crée une situation analogue à celle du bore au centre de la chaîne CBC).

Dans le cas du composé idéal " $B_{11}C$ (CBC)", la substitution dans les icosaèdres d'un atome de bore par un atome de carbone peut s'effectuer de plusieurs façons différentes. Si l'on compte les configurations des proches voisins nous trouvons en moyenne :

A - icosaèdres

a) Substitution sur les sites rhomboédriques (h_2)

- I - $3B(h_1)$ ont un atome de carbone comme proche voisin : C (c)
- II- $3B(h_1)$ ont deux atomes de carbone comme proches voisins : C(c) et C (h_2)
- III- $3B(h_2)$ n'ont que des atomes de bore comme proches voisins
- IV- $2B(h_2)$ ont un atome de carbone comme proche voisin C (h_2)

b) Substitution sur les sites équatoriaux (h_1)

- I - $3B(h_1)$ ont un atome de carbone comme proche voisin : C(c)
- II- $2B(h_1)$ ont deux atomes de carbone comme proches voisins : C(c) et C(h_1)
- III- $3B(h_2)$ n'ont que des atomes de bore comme proches voisins
- IV- $3B(h_2)$ ont un atome de carbone comme proche voisin : C(h_1)

c) Substitution sur les sites rhomboédriques et équatoriaux (h_2 et h_1)

- I - $3B(h_1)$ ont un atome de carbone comme proche voisin : C (c)
- II- $2,5B(h_1)$ ont deux atomes de carbone comme proches voisins C (c) C (h_1)
- III- $3B(h_2)$ n'ont que des atomes de bore comme proches voisins
- IV- $2,5B(h_2)$ ont un atome de carbone comme proche voisin C (h_1)

B - chaîne CBC

- V- $1B(b)$ a deux atomes de carbone comme proche voisin C (c).

Le modèle présenté par HYNES et ALEXANDER [168] prévoit que le rapport du nombre de noyaux qui correspondent au doublet $\nu_{Q_2} = 1,06$ MHz (I + IV) au nombre de noyaux qui correspondent à la composante centrale $\nu_{Q_1} \approx 0$ (III) est égal à :

- * $\frac{5}{3} = 1,67$ cas d'une substitution sur les sites rhomboédriques
- * $\frac{6}{3} = 2,0$ cas d'une substitution sur les sites équatoriaux
- * $\frac{5,5}{3} = 1,83$ cas d'une substitution sur les deux types de sites.

Le rapport du nombre de noyaux qui correspondent au doublet $\nu_{Q_3} = 5,48$ MHz au nombre de noyaux qui correspondent aux couplages $\nu_{Q_1} \approx 0$ et $\nu_{Q_2} = 1,06$ MHz est égal à :

- * $\frac{4}{8} = 0,5$ cas d'une substitution sur les sites rhomboédriques
- * $\frac{3}{9} = 0,33$ cas d'une substitution sur les sites équatoriaux
- * $\frac{3,5}{8,5} = 0,41$ cas d'une substitution sur les deux types de sites.

Nos essais ont été effectués en champ élevé avec un spectromètre à transformées de Fourier qui a pour avantage de donner un meilleur rapport signal sur bruit que dans le cas des études antérieures, mais qui a pour inconvénient de limiter l'excursion spectrale à 100 kHz.

Le spectre de poudre obtenu par résonance magnétique nucléaire du ^{11}B pour un composé du type B^{13}C présente une raie centrale et une structure doublet asymétrique (figure 93) résultant d'un couplage quadrupolaire du deuxième ordre produit par le gradient du champ électrique. L'analyse de la forme à l'aide de courbes simulées à l'ordinateur montre que le doublet devrait correspondre à une situation telle que le rapport de l'écart du doublet sur la largeur dipolaire soit de l'ordre de 0,08 à 0,1. En première analyse, si l'on prend l'écart entre les pics : 6,28G et la demi largeur à gauche : 0,67G, le rapport calculé est de 0,11, ce qui est en assez bon accord avec l'analyse de forme (une forme sensiblement gaussienne pour les ailes est aussi en accord avec une origine dipolaire).

Nous avons obtenu par différence (figure 93) une forme pour le pic central avec une largeur égale à 0,97G un peu supérieure à celle relevée sur l'aile gauche : 0,67G (le pic central pourrait contenir la largeur dipolaire plus quelques résidus d'élargissement quadrupolaire électrique de basse valeur en accord avec l'analyse de HYNES et ALEXANDER [168]).

Les pics situés de chaque côté de la composante centrale correspondent à une interaction quadrupolaire du second ordre [166,168], ils apparaissent à $\nu_L + A$ et à $\nu_L - \frac{16}{9} A$

$$\text{où } A = \frac{3}{13} (\nu_Q^2 / \nu_L) \text{ pour } I = \frac{3}{2} \text{ [166,168]}$$

ν_{Q_2} : couplage quadrupolaire des ^{11}B

ν_L : fréquence correspondant à la bande centrale (80, 209 MHz).

Le pic situé à $\nu_L - \frac{16}{9} A$ est plus intense que le pic situé à $\nu_L + A$, ce qui est en accord avec la théorie [166] ; l'écart entre les deux pics est d'autant plus réduit que le champ est élevé : ΔF ($\Delta F = 8,58$ kHz, figure 93) peut se calculer selon la formule :

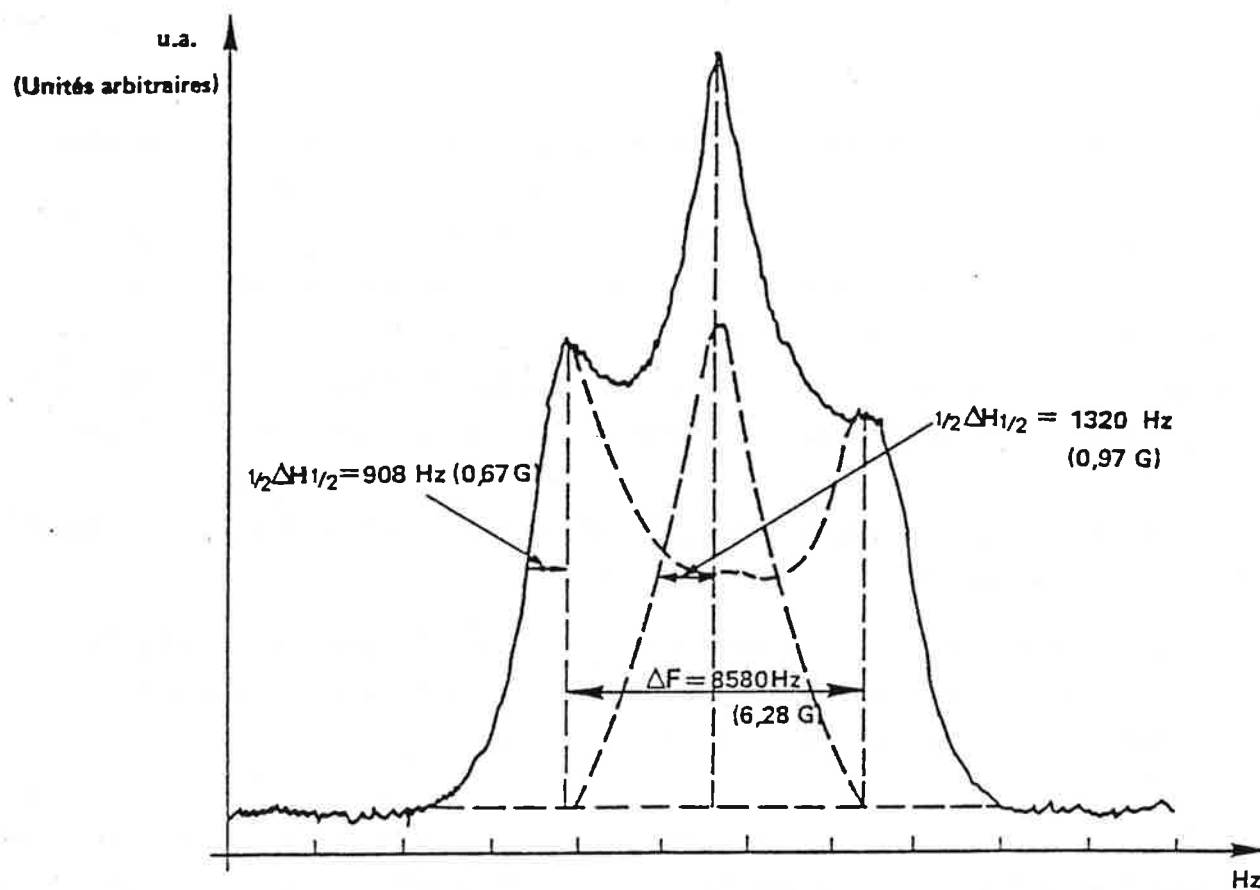


Figure 93 — Observation du ^{11}B en spectroscopie RMN à 80,209 MHz pour le composé B^{13}_4C (1 division = 2,5 kHz)

----- décomposition possible

$$\Delta F = (\nu_L + A) - (\nu_L - \frac{16}{9} A) = \frac{25}{9} A$$

$$\Delta F = \frac{25}{9} \times \frac{3}{16} (\nu_{Q_2}^2 / \nu_L) = \frac{25}{48} (\nu_{Q_2}^2 / \nu_L)$$

$$\text{d'où } \nu_{Q_2} = \sqrt{\frac{\Delta F \times \nu_L}{0,52}} \text{ donc } \nu_{Q_2} = \sqrt{\frac{8,58 \cdot 10^{-3} \times 80,209}{0,52}} = 1,15 \text{ MHz}$$

Le rapport de l'intensité des deux composantes (ν_{Q_1}) et (ν_{Q_2}) se déduit de l'aire des pics par intégration et correspond à la fréquence statistique du site. En première analyse (figure 93), la valeur trouvée est de : 1,7. Nous ne pouvons pas donner une interprétation plus précise de ce spectre car il est incomplet ; en effet les pics correspondant à la composante $\nu_{Q_3} = 5,58 \text{ MHz}$ n'ont pas été observés car ceux-ci étaient, pour la fréquence d'observation ($\nu_L = 80,209 \text{ MHz}$), beaucoup trop éloignés, du fait de la limitation de l'excursion spectrale à 100 kHz.

Des essais actuellement en cours vont permettre de compléter ce premier résultat ; ils comprennent :

1) L'observation de la composante $\nu_{Q_3} = 5,58 \text{ MHz}$ pour le composé " B^{13}_4C " dans le but de déterminer la quantité de carbone qui se trouve au centre de la chaîne et dans les icosaèdres (écart attendu 251 kHz).

2) L'étude du spectre correspondant au bore rhomboédrique α pour observer la présence éventuelle de la composante $\nu_{Q_2} = 1,15 \text{ MHz}$ dans le but de choisir entre les modèles proposés par SILVER et BRAY et par HYNES et ALEXANDER.

3) L'étude du spectre du composé riche en bore " $B^{13}_{8,8}C$ " (10,2 at.C%) dans le but de vérifier et de préciser le modèle retenu concernant le mécanisme de la solution solide. Le composé $B^{13}_{8,8}C$ correspondrait à la formule $B_{12}(CBC)_{0,775}B_{0,935}$; il ne devrait pas comporter d'atome de carbone dans les icosaèdres et devrait présenter par contre 0,94 atomes de bore dans des sites qui n'ont pas été encore précisés.

L'étude du carbure de bore par résonance magnétique du ^{13}C n'avait jamais été effectuée.

Les figures 94 et 95 présentent les spectres qui ont été obtenus à 100,53 MHz pour le composé " B^{13}_4C " et à 62,83 MHz pour le composé " $B^{13}_{8,8}C$ " (10,2at.C%). Pour pouvoir comparer les deux spectres nous avons mesuré l'écart en p.p.m (partie par million) entre les pics observés et le pic du benzène par rapport à la fréquence d'observation.

* Dans le cas du composé " B^{13}_4C ", nous avons observé deux pics I et II. (figure 94) dont le rapport des aires $\frac{I}{II} = 2,9$.

- Le pic I situé à + 138 ppm de celui du benzène correspond à la résonance d'un carbone du type tétraédrique sp^3 (+ 100 ppm par rapport au benzène pour le cyclohexane). Dans la structure du carbure de bore, le site c en bout de chaîne CBC correspond à ce type de configuration (figure 86). La distance interatomique $C(c) - B(h_1) = 1,61 \text{ \AA}$ est proche de la distance $C - C = 1,54 \text{ \AA}$ correspondant à une chaîne aliphatique.

- Le pic II situé à - 27 ppm de celui du benzène correspond à la résonance d'un carbone à liaison multiple proche de sp^2 . Dans la structure, seul le site b au centre de la chaîne peut permettre ce type de configuration. La distance interatomique $|C, B|(b) - C(c) = 1,43 \text{ \AA}$ est proche de la distance $C - C = 1,40 \text{ \AA}$ correspondant au benzène (1,33 pour l'éthylène).

- Nous n'avons pas obtenu de pic particulier qui corresponde à la résonance des ^{13}C situés dans les icosaèdres. Nous ne connaissons pas l'état d'hybridation de ces atomes de carbone, du fait de la structure particulière des icosaèdres, cependant nous pensons que ceux-ci participent eux aussi à la composante I située à 138 ppm du pic de benzène. Dans cette hypothèse sachant que le nombre total de carbone est égal à 3 pour ce composé (cf. tableau 45), le rapport des aires des pics $\frac{I}{II}$ est égal à $\frac{2 + \epsilon}{1 - \epsilon} = 2,9$ avec ϵ égal au nombre d'atomes de carbone situés dans les icosaèdres : d'où $\epsilon = 0,23$.

Dans ce cas la formule correspondant au carbure de bore " B_4C " correspond à : $B_{11,77}C_{0,23} |C(C_{0,77}B_{0,23})C|$. Ce résultat devra être confirmé par les mesures en cours correspondant aux spectres de résonance du ^{10}B effectués pour ce même composé.

* Dans le cas du composé " $B^{13}_{8,8}C$ " :

- Nous n'avons observé qu'un seul pic (figure 95) qui correspond au pic I du spectre précédent. Ce pic est situé à 132 ppm de celui du benzène, il correspond à la résonance des ^{13}C situés au bout de la chaîne centrale (site c).

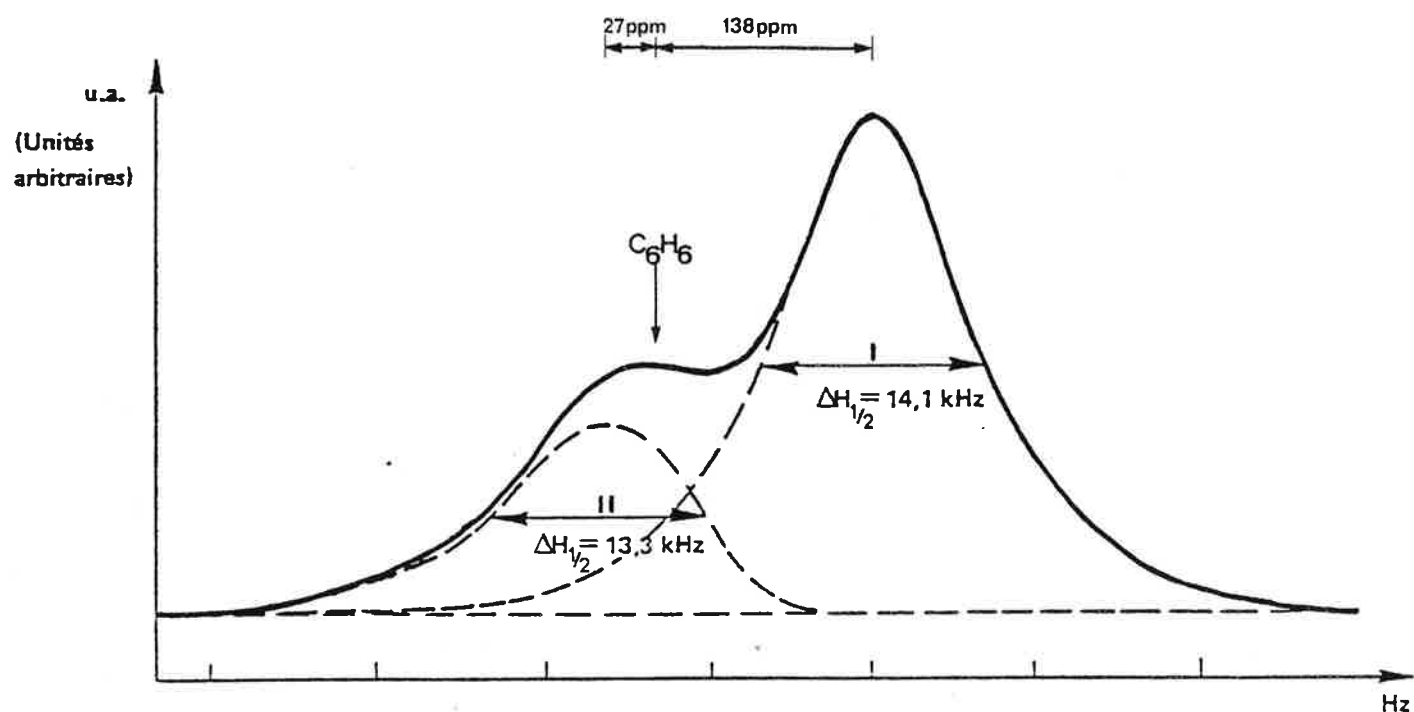


Figure 94 — Observation du ^{13}C en spectroscopie RMN à 100,53 MHz pour le composé B_4C
(1 division = 10,05 kHz)

----- décomposition possible

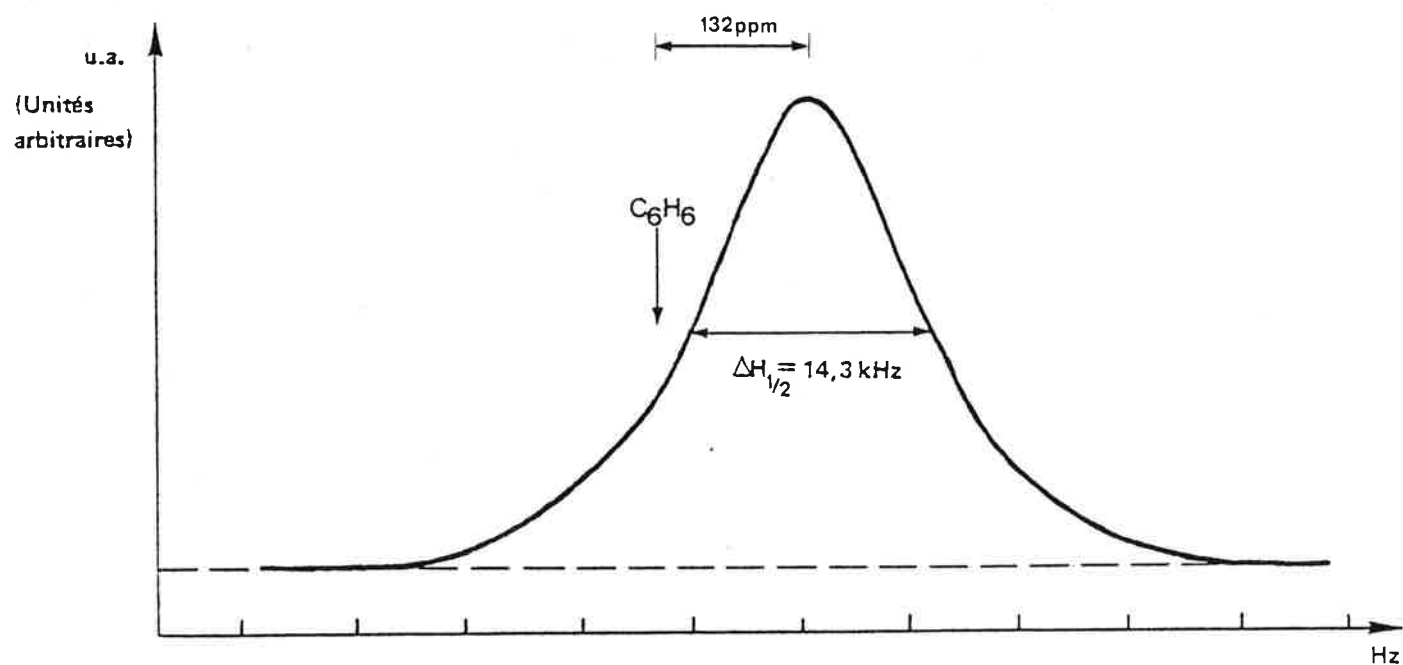
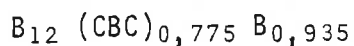


Figure 95 — Observation du ^{13}C en spectroscopie RMN à 62,83 MHz pour le composé $\text{B}_{8,8}\text{C}$
(1 division = 6,24 kHz)

Ce composé ne devrait pas comporter d'atome de carbone dans les icosaèdres ; cette hypothèse sera vérifiée sur les spectres correspondant à la résonance du ^{11}B qui seront effectués pour ce composé.

- pour ce composé nous n'avons pas obtenu de pic situé à 27 ppm de celui du benzène, ce qui permet de vérifier qu'il n'y a pas dans ce cas de carbone au centre de la chaîne, le composé $\text{B}_8,8\text{C}$ correspondrait bien à la formule suivante :



Nous avons obtenu une largeur pour les pics située à 132-138 ppm de celui du benzène une largeur égale à 14,1 - 14,3 kHz ($\approx 10,5\text{G}$) un peu supérieure à celle correspondant au pic situé à 27 ppm de celui du benzène soit 13,3 kHz ($\approx 9,7\text{G}$). En terme de champ local, la différence obtenue en ce qui concerne le champ local vu par les ^{11}B , soit 0,7 - 0,9G, et par les ^{13}C , soit de l'ordre de 5G, pourrait s'expliquer par la présence d'électrons célibataires dans les fonctions p des liaisons multiples des carbones [176]. Des essais de résonance paramagnétique électronique en cours pourront vérifier cette hypothèse.

CONCLUSION

La connaissance du diagramme de phases bore-carbone, des propriétés physicochimiques et la structure du carbure de bore ont été approfondies.

Dans ce but, nous avons mis en œuvre principalement deux méthodes de préparation de nos échantillons :

- la fusion au canon à électrons.
- la compression à chaud.

Il faut noter que nous avons considérablement amélioré cette dernière méthode pour la rendre apte à la préparation en particulier d'échantillons constitués : de bore pur ou de carbures de bore riches en bore.

Des méthodes d'analyse adaptées à l'étude de nos échantillons ont été mises au point :

- Microanalyse électronique quantitative du bore et du carbone dans le cas des échantillons fondus au canon à électrons et comprimés à chaud.
- Analyses chimique et nucléaire (mesure des rayons γ sous faisceau) dans le cas des échantillons comprimés à chaud.

Le diagramme de phases a été précisé à l'aide de plusieurs méthodes de caractérisation comprenant l'analyse chimique et la microanalyse sélective des phases liées à une étude métallographique et à une étude radiocristallographique.

Les propriétés physicochimiques de la phase carbure de bore étudiées ont été successivement :

- les propriétés mécaniques : microdureté KNOOP, mécanisme de rupture,
- les propriétés électriques et thermiques : conductibilités électrique et thermique, potentiel thermoélectrique, calculs du facteur de qualité et du coefficient de mérite,
- les propriétés optiques : bandes d'absorption dans l'infra-rouge.

L'étude de la structure ou du mécanisme de formation de la solution solide a été effectuée à partir de la mesure des paramètres de la maille cristalline et de la mesure de la densité de nos différents échantillons.

L'étude du diagramme de phases montre qu'il n'existe qu'une seule phase carbure dans le système bore-carbone. Le domaine d'existence de cette phase, déterminé d'une façon précise à partir d'échantillons comprimés à chaud, est compris entre 8,8 ($B_{10,4}C$) et 20,0 ($B_{4,0}C$) at.C%. Les résultats obtenus confirment les études précédentes d'ELLIOTT et de KIEFFER et sont différents de ceux présentés par SAMSONOV et ZHURAVLEV antérieurement. Nous avons prouvé l'existence d'une péritexie proche du bore pur (entre 0,4 et 1 at.C%).

La cinétique du frittage sous charge du carbure de bore montre en première analyse que les échantillons riches en bore sont légèrement plus difficilement densifiables par compression à chaud que les composés riches en carbone. Parmi les modèles théoriques de densification, le plus simple, dû à MURRAY, semble parfaitement suffisant pour représenter le phénomène.

La mesure des propriétés physiques du carbure de bore met en évidence le rôle particulier du composé qui contient 13,3 at.C%. Pour ce composé, nous avons observé une discontinuité sur les courbes présentant la variation des conductivités électrique et thermique, du potentiel thermoélectrique, de certains paramètres de la maille cristalline en fonction de la teneur en carbone et de la température. C'est un résultat très important qui n'avait pas été observé dans les études antérieures.

L'étude de la structure met en évidence la complexité du mécanisme de la solution solide que nous proposons, avec en particulier :

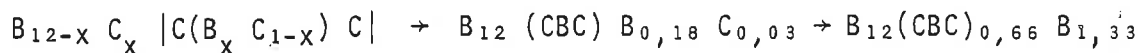
- une substitution partielle d'un atome de bore par un atome de carbone dans les icosaèdres B_{12} et au centre de la chaîne CBC dans le domaine compris entre 13,3 et 20,0 at.C%.

- une substitution de la chaîne CBC par des atomes de bore dans le domaine compris entre 8,8 et 13,3 at.C%.

- une insertion d'atomes dans la maille de 0 atome par maille pour le composé riche en carbone, à 0,33 atome par maille pour le composé riche en bore.

Le mécanisme de la solution solide peut être représenté de la façon

suivante :



avec $|C| = 20 \text{ at.}\%$ $\rightarrow |C| = 13,3 \text{ at } \%$ $\rightarrow |C| = 8,7 \text{ at } \%$

$0 < x < 1, n = 15$ $\rightarrow n = 15,23$ $\rightarrow n = 15,33.$

Ce travail a montré qu'il était possible de préparer des carbures de bore riches en bore (jusqu'à $B_{10,4}C$), ce qui permet d'envisager, pour ce matériau, de nouveaux développements :

- dans le domaine de la conversion thermoélectrique à haute température (en particulier pour 13,3 at.C%)
- et dans le domaine des matériaux neutrophages, du fait des hautes teneurs en bore obtenues.

Une étude plus approfondie de la position des bandes d'absorption infra-rouge et des spectres de résonance magnétique nucléaire, des mesures complémentaires concernant la résonance paramagnétique électronique, l'effet Hall du carbure de bore en fonction de la teneur en carbone, devrait permettre l'obtention de renseignements plus précis :

- sur la formule correspondant au composé " B_4C "
- sur la possibilité d'une substitution partielle d'un atome de bore par un atome de carbone sur les sites h_1 des icosaèdres.
- sur la position des sites occupés par les atomes interstitiels.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. WOLHER, H. SAINTE CLAIRE DEVILLE, Ann. Chim. Phys., 52 (1858), 63.
- [2] A. JOLY, C.R. Acad. Sci., 97 (1883), 456-458.
- [3] H. MOISSAN, C.R. Acad. Sci., 118 (1894), 556-560.
- [4] U.S. PATENT, 1 897 214 (1933).
- [5] R.R. RIDGWAY, Trans. Amer. Electrochem., Soc., 66 (1934), 117.
- [6] H. PASTOR "le carbure de bore", non publié.
- [7] A. LIPP, Techn. Rundschau, 14, 28, 33 (1965), 7 (1966).
- [8] T.Y. KOSOLAPOVA, Carbides, Properties, production and applications, traduct. N.B. VAUGHAN, Plenum Press, New-York, 1971, 298 p.
- [9] A. GRAF VON MATUSCHKA, Chem. Zeitung, 98 (1974), 504-510.
- [10] F. BENESOVSKY, Ullmanns Encykl. Techn. Chemie, 8 (1975), 657-662.
- [11] E. GUGEL, Nichtoxidkeramik, Handb. Keramik, Gr. II K2 (1975), 8 p.
- [12] G.N. MAKARENKO, dans [17], 310-330.
- [13] M. QUETIER, note CEA-N-2060, novembre 1978.
- [14] F. THEVENOT, M. BOUCHACOURT, l'Industrie Céramique, 732, 10 (1979), 655-661.
- [15] R. THOMPSON, Pure and applied Chemistry, 39 (1974), 547-559.
- [16] R. THOMPSON dans The Modern inorganic chemicals industry, spec. pub. chemical Society, London, 31 (1977), 302-319.
- [17] Boron and refractory borides, éd. V.I. MATKOVICH, Springer Verlag, Berlin, 1977, 656 p.
- [18] H. PASTOR, F. THEVENOT, Informations Chimie, 178 (1978), 151-173.
- [19] M. BEAUVY, F. THEVENOT, l'Industrie Céramique, 734, 12 (1979), 811-814.
- [19] Procédé BORUDIF de boruration des aciers
bis P. GOEURIOT, F. THEVENOT, J. DRIVER, Thin solid films, 78 (1981), 67-76.
P. GOEURIOT, F. THEVENOT, J. DRIVER, A. LAURENT, Traitement Thermique, 152, (1981), 21-28.
P. GOEURIOT, F. THEVENOT, J. DRIVER, 8th intern. conf. on chemical vapor deposition CVD VIII, Gonvieux, France, 15-18 Sept. 1981.
P. GOEURIOT, R. FILLIT, F. THEVENOT, J. DRIVER, H. BRUYAS, Materials Sci. & Engineering, à paraître.
- [20] W. DAWIHL, Schließ. und Poliertechn., 17 (1940), 127.
- [21] A. LIPP, K. SCHWETZ, Ber. Deut. Keram. Gesell. 52 (1975), 335-338.

- |22| D.E. MAKAGIN, 81 Meeting Am. Ceram. Soc., 37-N-79 (1979).
- |23| R. FAVRE, F. THEVENOT, Bull. Soc. Chim. (1971), 3911-3916.
- |24| P. HAGENMULLER, R. NASLAIN, Rev. Int. Hautes Temp. et Réf. 2 (1965), 225-236.
- |25| C. BRODHAG, F. THEVENOT, C.R. Acad. Sci., série C, 286 (1978), 229-232.
- |26| B. SOUM POUYALET, Thèse d'état, Bordeaux, (1973).
R. NASLAIN, B. SOUM POUYALET, J. ETourneau, Mat. Res. Bull. 8 (1973), 825-836.
- |27| Procédé Elektroschmelzwerk Kempten (RFA).
- |28| Procédé Partiot - Quartz et Silice (France). EUR. Pat. Appl. 11 524 (1980).
- |29| I.M. MAC KINNON, B.G. REUBEN, J. Electrochem. Soc., 122 (1975), 806-811.
- |30| J.L. HOARD, R.E. HUGHES, dans E.L. MUTTERTIES (ed.), "the chemistry of boron and its compounds", Wiley-Interscience, New-York, (1967), pp. 25-154.
- |31| R. NASLAIN, Thèse d'état, Bordeaux (1967).
- |32| R.L. MARTIN, S.R. SEAGLE, O. BERTEA
- Wadd Technical Report 60-404 Contract n° AF33 (616)-5603
Project N° 7317 January (1961)
- J. Metals 14 (1962) 812-820
- |33| G. VUILLARD, C.R. Acad. Sci. (1963) 3927-3929.
- |34| M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, J. RUSTE, J. Less Common Met. 59 (1978), 119-130.
- |35| J.C. VIALA, Thèse Lyon (1973); Report 1973, FRNC-TH-485 Avail. NTIS 116 p ;
Thèse d'état, Lyon, 1977.
- |36| F. THEVENOT, J.C. VIALA, Rev. int. htes. temp. & réfract. 11 (1974) 155-165.
- |37| R. FAVRE, Thèse Lyon (1971) ; Report 1971, FRNC-TH-131 Avail, NTIS 89 p.
- |38| R. VERHAEGEN, F.E. STAFFORD, M. ACKERMAN, J. DROWART, Nature 193 (1962) 1280.
- |39| D.L. HILDENBRAND, W.F. HALL, J. of Phys. Chem. 68 (5) (1964) 989-993.
- |40| H.E. ROBSON, P.W. GILLES, J. of Phys. Chem. 68 (5) (1964) 983-989.
- |41| E.B. GRAPER, J. Vac. Sci. Technol., 8 (1) (1971) 333-337.
- |42| G. MATTEUDI, J. RUSTE, Rev. Phys. Appl. 8 (1973), 27-32.
G. MATTEUDI, Thèse Nancy (1973).
- |43| H.J. BECHER, F. THEVENOT, Z. Anorg. allg. Chem., 410 (1974), 274-286.
- |44| M. POUCHARD, Actualité chimique, 5 (1979), 7-22.
- |45| C. FRELIN, P. DESRE, E. BONNIER, Rev. int. htes tempér. réfract., 4 (1967), 261-268.
- |46| H. PASTOR, Rev. Int. Hautes Temper. et Refract., 9 (1972), 251-264.

- [47] C. BRODHAG, M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, colloque "Tendances nouvelles en matériaux réfractaires" Université libre de Bruxelles, 20-21 Mars 1980 ; Silicates industriels, 4-5 (1981), 91-101.
- [48] T. VASILOS, R.M. SPRIGGS, Progr. in ceramic Sc., J.E. BURKE, éd. 4, (1966), 120 cité dans P. BOUSSARD, Thèse d'état, Strasbourg, (1970).
- [49] Techniques de l'Ingénieur, Mesure et Analyse, R2612 9-10.
- [50] M. BEAUVY, Communication personnelle.
- [51] F. THEVENOT, J. CUEILLERON, Analusis 3 (1977), 105-121 (310 réf.).
- [52] F. THEVENOT, P. GOEURIOT, R. GIBERT, Analusis 6 (1978), 359-363.
- [53] M. BEAUVY, Thèse Ph. D., Université Laval (Canada), 1978.
- [54] J.C.P.D.S. International Center for diffraction data n° 11-618.
- [55] J.C.P.D.S. International Center for diffraction data n° 6-555.
- [56] M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, J. RUSTE, J. Micros. & Spectros. Electron. 4 (1979), 143-146; M. BEAUVY, R. ANGERS, J. less common Metals, 80 (1981) 227-233
- [57] J.C.P.D.S. International Center for diffraction data n° 13-148.
- [58] J. RUSTE, M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, J. less common Metals 59 (1978), 131-13
- [59] J. RUSTE, Thèse Nancy (1976).
- [60] K. ISHII, M. VALLADON, J.L. DEBRUN, Nuclear Instruments and Methods, 150 (1978), 213.
- [61] K. ISHII, C.S. SASTRI, M. VALLADON, B. BORDERIE, J.L. DEBRUN, Nuclear Instruments and Methods 153 (1978), 507.
- [62] G. BLONDIAUX, M. VALLADON, J.L. DEBRUN, P. BENABEN, M. BOUCHACOURT, C. BRODHAG, F. THEVENOT, 7th intern. symp. on boron and borides, Sweden 1981 ; J. less common Metals, à paraître.
- [63] H. BINNENBRUCK, A. HAUSEN, P. RUNOW, H. WERHEIT, Z. Naturforsch 25 A (10) (1970), 1431-1434.
- [64] Y. MARTEL, J.P. DROLET, Metallography 7 (1974), 161-164.
- [65] G. THOMAS, D.E.A. Grenoble (1969).
- [66] Les Techniques de l'Ingénieur, Mesure et Analyse, p. 520, 1-7
- [67] Y. LACROIX, Analyse Chimique, Interprétation des résultats par le calcul statistique, (Masson et Cie Editeurs) (1973).
- [68] L.J. VAN DER PAUW, Philips Res. Repts. 13 (1958), 1-9.
- [69] J. CUEILLERON, J-C VIALA, F. THEVENOT, C. BRODHAG, J-M DUSSEAU, A. EL BIACH J. less common Metals, 59 (1978), 27-33.

- [70] R.D. BARNARD, A.M.J. CHIVERS, *Met. Sci. J.* 7 (1973), 147.
- [71] R. BORRELLY, *Mem. Sci. Rev. Met.* 1, 76 (1979), 37-48.
- [72] A. CASALOT dans "Séminaires de chimie à l'état solide", J.P. SUCHET, éd., 1969-70 (n° 4), Masson Paris, pp. 157-165.
- [73] M. TERNY, "mesure de la température en laboratoire et dans l'industrie" DUNOD Paris, 1962, p. 275.
- [74] P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, Tome XVII, p. 612.
- [75] P. DEGAS, J.L. BERTIN, *Rev. Int. Hautes Tempér. et Réfract.*, 7 (1970), 359-364.
- [76] G.V. SAMSONOV, N. ZHURAVLEV et I.G. AMNUEL, *Fiz. Met. Metalloved.*, 3 (1956), 309-313.
- [77] N.N. ZHURAVLEV, G.N. MAKARENKO, G.V. SAMSONOV, V.S. SINELNIKOVA et G.G. TSEBULY, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Akad. Tekh. Nauk*, 1 (1961), 133-141.
- [78] R.T. DOLLOFF, *Air Force Report, WADD Tech. Rept.* 60-143, pt. I, (1960) 22 p.
- [79] R.P. ELLIOTT : contract N° AT (11-1) 578 Project Agreement No4. ARF 2200 12. (Final Technical Report) May 1 - 1960, April 30 - 1961.
- [80] R.P. ELLIOTT, *constitution of binary alloys*, 1 st suppl., Mc Graw-Hill, New-York, 1965.
- [81] R. KIEFFER, E. GUGEL, G. LEIMER et P. ETTMAYER, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 48 (1971), 385-389.
- [82] C.E. LOWELL, *J. Am. Ceram. Soc.*, 50 (1967), 142-144.
- [83] R.N. KATZ, C.P. GAZZARA, *J. Mater. Sci.*, 3 (1968), 61-69.
- [84] M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, 6ème Congrès International du Bore et des Borures DRUZHBA-Varna, Octobre 1978. *J. Less Common Met.* 67 (1979) 327-331.
- [85] M. DESPREZ, *Projet 3ième année*, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (1975).
- [86] F.H. HORN, dans "Boron Synthesis, Structure, and Properties" (J.A. KOHN, W.F. NYE, G.K. GAULE, Ed.) Plenum Press (1960) 70-74.
- [87] I. HINZ, H. WIRTH, dans "Boron II Preparation, Properties and Applications" (G.K. GAULE, ed.) Plenum Press (1965), 9-20.
- [88] C. BRODHAG, F. THEVENOT, J.C. VIALA, *Ann. Chim. Fr.* 3 (1978) 23-36 ; *J. Less Common Metals*, 67 (1979), 465-470.
- [89] M. BOUCHACOURT, J. RUSTE, F. THEVENOT, *J. Less Common Met.*, 59 (1978), 139-152.
- [90] R.D. ALLEN, *J. Am. Chem. Soc.* 75 (1953), 3582-3583.
- [91] L.M. OSIKA, KAPL-M-LMO-4, (1959).

- [92] A.I. REKOV, V.P. SAMSONOV, I.V. PROKHOROVA, R.Y. DROZDOV, Khim. Tverd. Topl. 1 (1969), 133-138.
- [93] A. REKOV, V. SAMSONOV, Khim. Tverd. Topl. 2 (1971), 140-142.
- [94] H.L. YAKEL, Acta cryst. B 31 (1975), 1797-1806.
- [95] F.W. GLASER, D. MOSKOWITZ, B. POST, J. of Appl. Physics 24, (6) (1953), 731-733.
- [96] G.V. SAMSONOV, N. ZHURAVLEV, I.G. AMNUEL, Fiz. Metal. i Metalloved., 3 (1956), 309-313.
- G.V. SAMSONOV, L. Ya. MARKOVSKII, A.F. ZHIGACH, M.T. VALIASHKO, Boron, its compounds and alloys. KIEV, Ed. Acad., Uk. SSR (1960).
- [97] B.L. GRABCHUK, P.S. KISLYI, Poroshk. Metall., 8 (1974), 11-16.
B.L. GRABCHUK, P.S. KISLYI, Poroshk. Metall., 7 (1975), 27-31.
P.S. KISLYI, B.L. GRABCHUK, Tirages - Prelim. Symp. Eur. Metall. Poudres, 4th 1975, 3, Paper n° 39, 9 pp. Soc. Fr. Metall. Paris, Fr.
- [98] S. JANES, J. NIXDORF, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 43 (1966), 136-145.
S. JANES, J. NIXDORF, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 46 (1969), 60-64.
- [99] Z.A. MUNIR, G.R. VEERKAMP, UCRL - 13673, Report 1975, 95 pp, Avail INIS ; NTIS
- [100] M. BEAUVY, 4è Congrès International sur les technologies céramiques modernes - Saint-Vincent (Italie), 28-31 Mai 1979.
M. BEAUVY et R. ANGERS, 10è Conférence Internationale Science of Ceramics, Berchtesgaden - RFA - Sept. 1979 ; Sci. Ceram., 10 (1979) 279-286.
- [101] S.T. BENTON, D.R. MASTERS, US 3, 914, 371, 21 Oct. (1975), Appl. 428, 927, 27 Déc. (1973), 3 pp.
- [102] W. RUTKOWSKI, W. SZTEKE, Inst. Nucl. Res. (Warsaw), Rept. N° 497/14, 1964, 30 pp.
- [103] D.R. GLASSON, J.A. JONES, J. Appl. Chem., 19 (1969), 137-140.
- [104] E.W. HOYT, J. CHORNE, US At. Energy Comm. GEAP - 3332 (Juin 1960), 15 pp.
- [105] B. CHAMPAGNE, Thèse Université LAVAL (CANADA) (septembre 1975).
B. CHAMPAGNE, R. ANGERS, J. Am. ceram. Soc. 62 (1979), 149-153.
- [106] L.B. EKBOM, Sci. Ceram., 9 (1977), 183-189 ;
L.B. EKBOM, C.O. AMUNDIN, Sci. Ceram., 10 (1979), 303-310.
- [107] CARBORUNDUM Co., Brit. 1, 415, 482, 26 Nov. 1975, US Appl. 340, 12 Mar. 1973, 6 pp.
M.R. KASPRZYK, Carborundum Co., Rapport Interne (refractories and electronics division, Box 367, Niagara Falls. N.Y. 14302 USA), 1974.
- [108] M. BOUCHACOURT, C. BRODHAG, F. THEVENOT, 11ième Conférence internationale : Science of Ceramics, SUEDE 1981.

- [109] F. THEVENOT, C. BRODHAG, M. BOUCHACOURT, demande de brevet français n° 81-02-992, 16-2-1981.
- [110] Y. ADDA, J. PHILLIBERT, dans : Diffusion dans les solides, tome 1 (1966), Presses Universitaires de France.
- [111] T.Y. KOSSOLAPOVA, Carbides, Properties, production and applications, trad. N.B. VAUGHAN, Plenum press, New-York, (1971), 298 p.
- [112] fiche ASTM "B₇O", 12-614
C.E. HOLCOMBE Jr, A.L. COFFEY Jr, Y-1877, OAK RIDGE Y-12 PLANT, 31 Mai 1973.
- [113] fiches ASTM 11-617 et 12-469
K. PLOOG, H. SCHMIDT, E. AMBERGER, G. WILL, K.H. KOSSOBUTZKI, J. Less comm. Met. 29 (1972), 161-169.
structure : M. VLASSE, R. NASLAIN, J.S. KASPER, K. PLOOG, J. Solid state chem., 28 (1979), 289-301.
- [114] J.L. HOARD, A.E. NEWKIRK, J. Amer. Chem. Soc. 82 (1960), 70-76.
- [115] S.A. ANDERSSON, T. LUNDSTROM, J. Solid State Chem. 2 (1970), 603-611.
- [116] C.E. HOLCOMBE Jr., D.D. SMITH, J.D. LORE, W.K. DUERKSEN, D.A. CARPENTER, High Temp. Sci. 5 (1973), 349-357.
- [117] T. LUNDSTROM, L.E. TERGENIUS, J. Less Common Met. 47 (1976), 23-28.
- [118] K.A. SCHWETZ, A. LIPP, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 56 1 (1979), 1-7.
- [119] T.A. INGLES, P. POPPER, in "Special Ceramics" Proc. of symp. British Ceram. Res. Ass., ed. POPPER P., Heywood & Co. Ltd. London (1960), 144-167.
- [120] R.S. PEASE, Acta Cryst. 5 (1952), 356-361.
- [121] C. BRODHAG, Thèse d'état, Université de Limoges, en cours.
- [122] M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, 7th intern. symp. on boron and borides, Sweden 1981, J. less comm. Met., sous presse.
- [123] V.I. MATKOVICH, J. Less Common Met., 47 (1976), 39-42.
- [124] M. BEAUVY, 7th intern. symp. on boron and borides, Sweden 1981.
- [125] E. AMBERGER, M. DRUMINSKI, K. PLOOG, J. less common metals 23 (1971) 43-52.
K. PLOOG, J. less common metals 35 (1974) 131-145.
- [126] H.K. CLARK et J.L. HOARD, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943), 2115-2119.
- [127] A.C. LARSON, D.T. CROMER, Acta crystallogr. sect. A, 28 (1970), S 53.
- [128] G. WILL, K.H. KOSSOBUTZKI, J. less common metals, 47 (1976), 43-48.
- [129] A. KIRFEL, A. GUPTA, G. WILL, Acta Cryst. B35 (1979), 1052-1059.
- [130] L. EKBOM, C.O. AMUNDIN, Sciences of Ceramics 11 Stenungsund (SUEDE), 1981.
- [131] D. LAUNAY, D.E.A., Ecole des Mines de Saint-Etienne, 1980.
D. LAUNAY, F. THEVENOT, Science of Ceramics 11 Stenungsund (SUEDE), 1981 ; l'ind. céram. 743 (10) (1980), 667.
- [132] K. PLOOG, J. of Crystal Growth 24/25 (1974), 197-204.

- |133| P. MURRAY, E.P. RODGERS, A.E. WILLIAMS, Trans. Brit. Ceram. Soc. 53/8 (1954), 474-510.
- |134| J.K. MACKENZIE, R. SHUTTLEWORTH, Proc. Phys. Soc. 62 (1949), 833-852.
- |135| M.S. KOVAL'CHENKO, G.V. SAMSONOV, Porosh. Met. 2 (1961), 3-13.
- |136| V.V. SKOROKHOD, Porosh. Met. 2 (1961), 14-20.
- |137| F.R.N. NABARRO, Rep. on Conf. of the Strength of Materials, Univ. Bristol. July 1947, Phys. Soc. London, (1948), 75-90.
- |138| C. HERRING, J. Appl. Phys. 21 (1950), 437-445.
- |139| S. SCHOLZ, B. LERSMACHER, Ber. Dtsch. Keram. Ges. 41 (1964), 98-107.
- |140| D.E. MAHAGIN, J.L. BATES, D.E. BAKER, Rep. HEDL-TME, 73-78, (1973).
- |141| J. LUCKSCHANDEL, Fachberichte Oberflächentechnik 10 (1972), 189-190.
- |142| B. BUCKLE, "L'essai de microdureté et ses applications", publications scientifiques et techniques du ministère de l'air, Notes techniques n° 90 (1960) 274 p
- |143| H. RAETHER, Z. Physik 124 (1947), 286 (cité dans |142|).
- |144| N.W. THIBAUT, H.L. NYQUIST, Trans. Amer. Soc. Metals 38 (1947), 271 (cité dans |142|).
- |145| G. VUILLARD, A. LUQUE, CR. Acad. Sci., 260, gr 8 (1965), 5282-5285.
- |146| O.A. GOLIKOVA, V.K. ZAITSEV, A.V. PETROV, L.S. STIL'BANS, E.N. TKALENKO, Sov. Phys. Semicond. 6 (1973), 1488-1491.
- |147| MONSANTO, Brit. Pat. N° 1 015 985, 1962-1966 ;
brevet français n° 1 338 927, 1962-1963.
- |148| H. WERHEIT, K. DE GROOT, Phys. Stat. Sol. (b) 97, (1980), 229-238.
- |149| G.H. REYNOLDS, N.B. ELSNER, Proc. 16 th. Intersociety Energy
Conversion Engineering Conference, 9-14 Août 1981, ATLANTA (vol. 2) 1997-9.
- |150| E.G. KING, Ind. and Eng. Chem. 41,6 (1949), 1298-1299.
- |151| S. IHARA, K. TANAKA, IAEA, IWGFR Specialist Meeting Dimitrovgrad USSR (1973).
- |152| R.A. MURGATROYD, B.T. KELLY, Atomic Energy Review 15, 1 (1977), 3-74.
- |153| K.E. GILCHRIST, S.D. PRESTON, High Temp. High Pres. 11 (1979), 643-651.
- |154| M. BEAUVY, Sciences of Ceramics, 11, Stenungsund (1981).
- |155| D.R. STULL, H. PROPHET, Janaf thermochemical tables, 2ème édition, NSRDS-NBS 37 (1971).

- [156] S.H. CHUE, Thermodynamics, John Wiley & Sons, Chichester, New-York (1977) 247-264.
A. LINDER, la thermoélectricité, coll. que sais-je ? PUF Paris (1970).
- [157] H. WERHEIT, H. BINNENBRUCK, A. HAUSEN, phys. stat. sol. (b) 47, (1971), 153-158.
- [158] H. WERHEIT, J. Less Common Met. 67 (1979), 143-150.
- [159] Techniques de l'Ingénieur : Spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge (méthodes). p. 1570 - 1-6.
- [160] R. NASLAIN dans (17) 150-155.
- [161] B.F. DECKER et J.S. KASPER, Acta Cryst. 12 (1959), 503-6.
- [162] H.C. LONGUET-HIGGINS, M. De V. ROBERTS, Proc. Roy. Soc., A.230 (1955) 110-119.
- [163] D.R. ARMSTRONG, J. BOLLAND, P.G. PERKINS, 7th intern. symp. on boron and borides, UPPSALA (Sweden) 1981 (J. Less Common Met. sous presse).
- [164] A. KIRFEL, A. GUPTA, G. WILL, Acta Cryst.
I - B35 (1979), 1052-1059.
II - B35 (1979), 2291-2300.
III - B36 (1980), 1311-1319.
- [165] G.S. ZHDANOV, N.G. SEVASTYANOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 32 (1941) 432-434.
- [166] A.H. SILVER et P.J. BRAY, J. Chem. Phys., 31 (1959), 247-253.
- [167] G. WILL, A. KIRFEL, A. GUPTA, J. Less Common Met.
67 (1979), 13-18 ; 67 (1979), 19-29.
- [168] T.V. HYNES et M.N. ALEXANDER, J. Chem. Phys., 54 (1971), 5296-5310.
- [169] V.I. MATKOVICH, J. ECONOMY et W.D. SMITH, dans Bor : Poluch., Strukt. Svoistva, Mater. Mezhdunar. Simo. Boru. 4th 1972, (pub. 1974), 1, 183-95 (Russ).
- [170] R.E. NOVAK, Ph. D. University of Illinois, URBANA-CHAMPAIGN (1972).
- [171] C.P. GAZZARA, AMMRC-TR 71-52, AD 73 9901, Army Mater & Mechan. research center, Watertown, MASS. 02172, déc. 1971.
- [172] C.E. HOLCOMBE Jr, A.L. COFFEY Jr., Oak Ridge Y-12 Plant, Y-1877 may 31, 1973.
- [173] H. NEIDHARD, R. MATTES et H.J. BECHER, Acta Cryst. B26 (1970), 315-317.
- [174] C. BRODHAG, F. THEVENOT, colloque sur le contrôle de la qualité et l'assurance de la qualité en métallurgie des poudres (Société Française de Métallurgie), PARIS - 23-24/ 9/1980.

C. BRODHAG, Les traitements graphiques et APL, Congrès AFCET, Paris, 9-10/12/1981.
- [175] G. HERZBERG, II Infrared and Raman spectra of polyatomic molecules - éditeur : D. VAN NOSTRAND Co. PRINCETON New-Jersey, 9^e édition, Juin 1960.
- [176] E.A.C. LUCKEN, Nuclear Quadrupole Coupling Constantes, Academic Press, 1969.

ANNEXES

ANNEXE : I

LE CARBURE DE BORE : LE POINT DES CONNAISSANCES PHYSICO-CHIMIQUES

(a été publiée dans l'Industrie Céramique, 732, 10 (1979), 655-661).

1. - INTRODUCTION

Les composés du bore ont des applications très variées, notamment dans les industries de pointe (1-4). Parmi ces composés le carbure de bore occupe une place de choix.

On commence à parler d'un carbure de bore en 1858 (5), puis MOISSAN (6) et JOLY (7) préparent et identifient respectivement les composés B_5C (6) et B_3C (7). Les recherches sur le carbure de bore sont très nombreuses, elles se sont amplifiées depuis 1950. On a cité de nombreux composés définis tels que $B_{12}C$, B_5C , $B_{13}C_2$, B_4C ... Il va sans dire que le diagramme de phases et les propriétés varient considérablement d'une étude à l'autre. Cependant la connaissance du carbure de bore a considérablement progressé, notamment à cause de la motivation due aux emplois industriels.

Le carbure de bore fait partie des composés interstitiels de la famille du bore α : B_4C , B_4Si , $B_{12}P_2$, $B_{12}As_2$, $B_{12}O_2$, $B_{12}S$ (3, 8-10).

Fonction de notre expérience personnelle (11, 12) et de diverses revues sur le carbure de bore (13-20) nous avons estimé utile de faire le point dans une première partie de nos connaissances scientifiques, et dans une deuxième partie des applications industrielles (vente française en 1977, 5 tonnes).

2. - DIAGRAMME DE PHASES BORE-CARBONE

Différentes études anciennes ont mis en évidence jusqu'à quatre composés définis : $B_{12}C$, $B_{13}C_2$, B_4C , B_mC_n (21-22). Actuellement, les derniers travaux publiés s'accordent sur l'existence d'une phase carbure unique entre 8-10 et 20 at% de carbone (23-26) (figure 1).

Le carbure de bore présente une fusion congruente F (2450° C, 18,5 at% de C (23)) ; il forme avec du graphite une eutexie E (2375° C, 29 at% de C (23)) et une péritexie P avec une solution solide riche en bore (bore rhomboédrique β) contenant moins d'1 at% de carbone (25). Par ailleurs le point

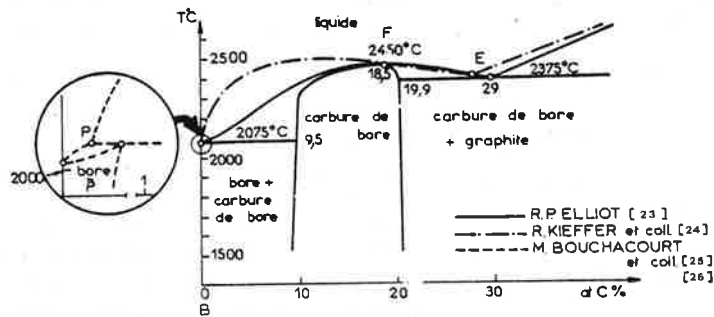


Fig. 1 - Diagramme de phases bore-carbone.

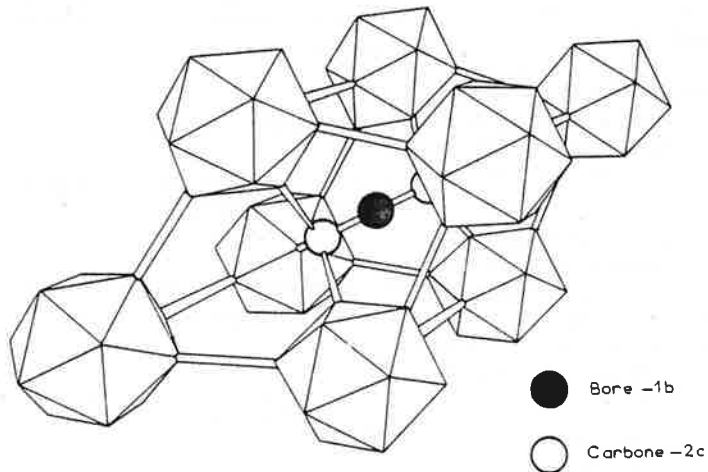


Fig. 2 a

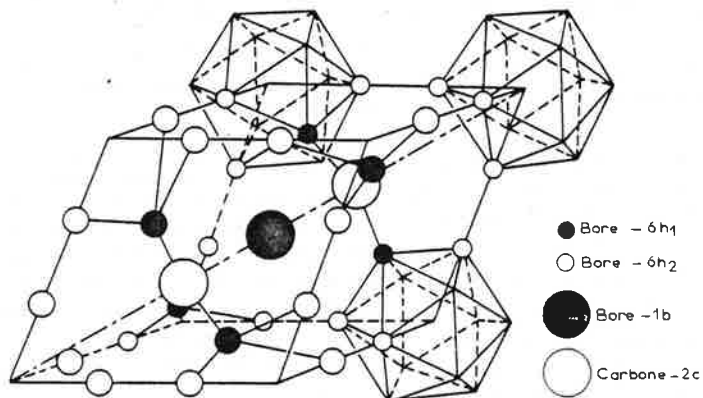


Fig. 2 b

(Structure cristalline du carbure de bore)

de fusion du bore pur est de $2000 \pm 20^\circ \text{C}$ (27-29), pour B_4C (20 at% de C) de 2360°C (30) et de 2480°C pour B_{13}C_2 (13,33 at% de C) (30). La limite de solubilité du bore dans le carbone correspond à 2,35 at% de B à 2350°C (ce qui correspond au graphite de l'eutectique B_4C + graphite) (31-32).

On sait révéler les phases par métallographie (33).

3. - STRUCTURE (figure 2)

Historiquement les premières structures cristallographiques étudiées correspondaient au composé de formule B_{12}C_3 (ou B_4C) (34-35), de densité $2,52 \text{ g cm}^{-3}$. La maille élémentaire est rhomboédrique ($a = 5,19 \text{ \AA}$, $\alpha = 66^\circ 18'$, ce qui donne en coordonnées hexagonales : $a = 5,60 \text{ \AA}$, $C = 12,12 \text{ \AA}$) et contient 15 atomes. Le groupe d'espace trouvé est $D_{3d}^5 - R\bar{3}m$. Les atomes de bore forment des icosaèdres B_{12} situés aux sommets d'un rhomboèdre comme pour le bore rhomboédrique α (36, 37). Les atomes de carbone forment une chaîne CCC sur la diagonale principale. B_{12}C_3 correspond donc à la structure idéale B_{12} (CCC).

Ce dernier résultat a été remis en cause par des travaux récents. Des études de R.M.N. (38, 39) ont permis de montrer, pour un cristal de composition très voisine de B_{12}C_3 (ou B_4C), que la position centrale de la chaîne CCC était occupée à 60% par un atome de bore. BECHER et THEVENOT (9) ont confirmé, par spectrométrie d'absorption infra-rouge, l'existence de la chaîne C-B-C pour les composés B_4C et $\text{B}_{5,52}\text{C}$. Ces différentes études montrent le rôle particulier du carbure de bore B_{13}C_2 (B_{12} (CBC)) qui correspondrait en fait à la structure idéale de la phase (40).

Actuellement, la discussion est engagée sur l'établissement d'un mécanisme de solution solide qui prenne en compte la totalité du domaine d'existence de la phase. Le volume de la maille cristalline diminue, la densité augmente pour des teneurs en carbone croissantes (25, 41) (Tableau 1).

Plusieurs thèses sont en présence :

- Substitution sur la chaîne centrale (41)
- Insertion d'atomes dans la maille cristalline (hors des sites prévus) (35, 42, 43).
- Substitution dans les icosaèdres (39, 44, 45, 46).

D'autres chercheurs ont proposé des modèles qui font intervenir plusieurs phénomènes :

- présence de lacunes dans les sites occupés par les atomes de carbone sur la chaîne centrale liées à une insertion d'atomes dans la maille (47).
- substitution de la chaîne centrale par des groupements B_4 (48).
- BECHER et THEVENOT ont proposé un modèle un peu différent, le composé idéal serait : B_{11}C (CBC) (ou B_4C) le domaine d'existence de la phase est expliqué par des défauts d'occupation dans la chaîne CBC (9).

Tableau 1 - Influence de la composition sur les paramètres cristallins de la maille et la densité. (41)

Composé	B_7C 12,5 at C%	$\text{B}_{5,52}\text{C}$ 15 at C%	B_4C 20 at C%
$a_H (\text{\AA})$	5,67	5,65	5,61
$c_H (\text{\AA})$	12,19	12,15	12,07
c/a	2,150	2,150	2,151
$V (\text{\AA}^3)$	339,38	335,86	328,94
$d (\text{g/cm}^3)$	2,47	2,484	2,51

Comme on peut le constater, les modèles présentés sont assez différents, voire contradictoires. La difficulté principale, à notre avis, concerne surtout la préparation et l'analyse chimique du matériau. La détermination de la structure par rayons X se fait sur de petits cristaux dont il est difficile de donner une composition précise.

Il est possible cependant de progresser encore dans la connaissance du carbure de bore en associant des méthodes classiques d'études (analyse chimique, étude radio-cristallographique, mesure de densité) à d'autres méthodes moins utilisées dans ce cas : mesures électriques, spectrométrie infra-rouge et RMN ; c'est le but que nous nous sommes fixé au laboratoire pour des échantillons polycristallins de stoechiométrie différente, préparés par compression à chaud.

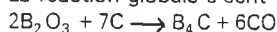
4. - PREPARATIONS

A noter une étude thermodynamique des réactions de synthèse (49).

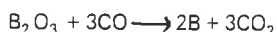
4. 1. Industrielles de poudres (à partir de l'anhydride borique B_2O_3)

4. 1. 1. Réduction de l'anhydride borique B_2O_3 (ou H_3BO_3) par le carbone

La réaction globale s'écrit



Elle a lieu en deux étapes :



Le début de la réduction de B_2O_3 par CO a lieu dès 1400°C .

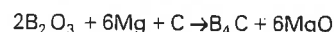
Les briquettes de mélanges B_2O_3 -C sont empilées dans un four électrique à arc (50). La zone centrale est portée à 2200 - 2500°C , elle fournit un carbure de bore de composition globale voisine de $\text{B}_{4,3}\text{C}$ (14) contenant quelques pour cent de graphite libre. Il faut broyer le carbure fondu. Les zones externes moins chaudes (2200 - 1200°C) contiennent des produits qui n'ont pas réagi et qui seront recyclés.

L'utilisation d'un four à résistor graphite, à 1700 - 1800°C , sous atmosphère protectrice, donne un carbure de bore stoechiométrique

de fine granulométrie ($0,5$ - $5 \mu\text{m}$). La production est plus limitée qu'avec le four à arc (19).

4. 1. 2. Réduction de l'anhydride borique par le magnésium en présence de carbone

La réaction s'écrit :



On peut opérer dans un four vers 1000 - 1200°C , directement après amorçage (51), ou enfin dans un four électrique à électrodes de graphite sous hydrogène à 1800°C . Le produit final est lavé d'abord aux acides chlorhydrique ou sulfurique dilués pour éliminer la magnésie, les borures (Mg B_2 ...), puis à l'eau chaude. On obtient un produit de composition stoechiométrique de fine granulométrie ($0,1$ à $5 \mu\text{m}$; maximum à $1,4 \mu\text{m}$ (52)). On sait préparer un produit exempt de graphite libre (51); sa teneur atteint parfois 2%.

4. 2. Au laboratoire (à partir des éléments ou d'un halogénure de bore BX_3)

4. 2. 1. Synthèse directe

La synthèse de B_4C à partir des éléments est possible en opérant, soit à 1800°C sous vide dans un four électrique, soit à 2000°C par pressage à chaud sous argon (19). La méthode n'a pas d'intérêt en pratique.

4. 2. 2. Réduction du trichlorure de bore par l'hydrogène en présence de carbone

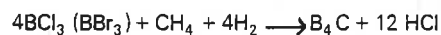
Un mélange d'anhydride borique et de graphite est chauffé à 600°C sous courant de chlore. Le mélange de BCl_3 et CO formé, mélangé à de l'hydrogène, passe sur un filament de tungstène incandescent où les couches de carbure de bore se déposent. La réduction de BCl_3 par l'hydrogène sur un substrat de graphite chauffé à 1500°C donne un dépôt adhérent de B_4C . (53-55).

4. 2. 3. Dépôt par réaction chimique en phase vapeur (CVD)

Le mélange d'halogénure de bore (BCl_3 , BBr_3) et de méthane (ou tétrachlorure de

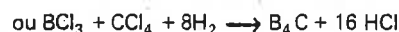
carbone), en présence d'hydrogène, est envoyé sur un filament métallique (W, Ta, Mo...), chauffé entre 1000 et 1800° C par effet Joule, du nitrure de bore déposé sur graphite et chauffé par induction (56-57) ou des matériaux divers (graphite, silice, mulite...) (53-55). En réglant les paramètres de la réaction (composition de la phase gazeuse, température...) on peut déposer des micro-cristaux, voire de petits monocristaux, de carbure de bore de composition variable (58, 59).

Les réactions s'écrivent :



- avec BCl_3 (53-55, 60)

- avec BBr_3 (42, 43, 56, 57, 59)



On prépare ainsi des monocristaux de 3 à 4 mm de longueur (61).

On a pu déterminer par le calcul des domaines d'existence des phases solides carbure de bore, bore et carbone, dans le système B-C-H-Cl en fonction des pressions partielles des constituants gazeux présents dans le système $\text{BCl}_3\text{-CH}_4\text{-H}_2$: la détermination de l'équilibre est basée sur la méthode de minimisation de l'enthalpie libre du système (62, 63), les transferts de masse et la diffusion en phase gazeuse ont aussi été pris en compte (64).

Suivant les conditions expérimentales le cracking du mélange des iodures BI_3 et CI_4 conduit au bore tétragonal $\text{B}_{48}\text{B}_2\text{C}_2$ ou au carbure de bore orthorhombique B_8C (57, 59, 65, 66).

4. 2. 4. Réduction de l'anhydride borique par le carbone à basse température (1600-1800° C)

On mélange du noir d'acétylène, ou du sucre en présence d'éthylène glycol, avec l'acide borique. Après traitement thermique on obtient du carbure de bore de fine granulométrie : 1-5 μm (67).

4. 2. 5. Synthèse par plasma

On prépare du carbure de bore dans un plasma d'hydrogène-argon :

- au départ de poudres de bore amorphe et de carbone (68),
- avec anode constituée par un mélange graphite-anhydride borique (ou borax) et cathode en graphite (69),
- et un mélange $\text{BCl}_3\text{-CH}_4$ (58, 70-72). On obtient du carbure de bore avec un excellent rendement et une stoechiométrie variable ($\beta = 15,8$ à $3,9$), de très fine granulométrie (200-300 Å) dont les usages pour le frittage semblent intéressants.

4. 2. 6. Dépôt physique par la phase vapeur (P.V.D.)

Il semble que l'évaporation et la recondensation sur support froid du carbure de bore fondu par bombardement électronique (25)

et la projection de poudre de B_4C au chalumeau à plasma (73, 74) ne donnent pas de "carbure de bore organisé" du type B_4C . Le sputtering par ions hydrogène serait possible (75).

La vaporisation-condensation de B_4C vers 1950° C sous bon vide permettrait de faire croître des whiskers, certaines impuretés métalliques catalysant la croissance (76-79).

4. 2. 7. Obtention de monocristaux

On peut obtenir des monocristaux de quelques mm de longueur par CVD ou par réduction de B_2O_3 par le graphite dans l'arc électrique (14, 80). On a aussi effectué la fusion de zone sous pression d'argon d'un barreau fritté de carbure de bore de 6 mm de diamètre (81).

4. 3. Mise en forme

4. 3. 1. Le frittage naturel

Le carbure de bore s'obtient généralement sous forme de poudres, la production de matériaux purs et denses par simple frittage est un problème assez délicat. Le carbure de bore possède une faible plasticité, une grande résistance de glissement aux joints de grains et une faible tension superficielle à l'état solide, ce qui bloque les processus du frittage (82). GRABCHUK et KISLYI (83) ont étudié d'une façon systématique sous atmosphère protectrice les paramètres du frittage dans un large domaine de concentration : $\text{B}_{8,3}\text{C-B}_{4,1}\text{C}$.

A partir des constatations expérimentales il faut pour obtenir des produits denses, remplir plusieurs conditions :

- a) utiliser des poudres de carbure de bore (le frittage réactif ne donne que des produits poreux).
- b) il faut que ces poudres soient les plus fines possibles : $< 3\mu\text{m}$ (les poudres dont la granulométrie est supérieure à 8 μm ne se densifient pratiquement pas).
- c) il faut de plus des hautes températures (2250-2280° C) proches du point de fusion du carbure de bore (2300-2350° C).

Pour des températures de frittage inférieure à 1800° C l'addition de métaux (Cr, Co, Ni (49)), de verre (à 1350° C) ou d'alumine (à 1100° C) ne permet pas d'obtenir de composés de densité supérieure à 78% de la densité théorique (2,62 g/cm³) (84).

Pour des températures supérieures (2150-2250° C) l'addition de Si, Al, Mg, TiB_2 ou CrB_2 (de 5 à 10% en poids) (85), de SiC (86) de Be_2C (87) ou de carbone (140) permet l'obtention de composés proches de la densité théorique (94 à 100%).

4. 3. 2. Le frittage sous charge

- a - mise en forme du carbure de bore " B_4C " (20 at C %)

La compression à chaud est utilisée industriellement pour préparer directement des

objets de formes diverses, ce qui est un avantage appréciable quand on connaît la difficulté que l'on rencontre pour usiner ce produit (rectification avec le diamant). Il y a cependant peu d'études systématiques des différents paramètres du frittage sous charge, les études de JANES (88), de MUNIR (89) et de BEAUVY (11, 90) montrent qu'il faut pour obtenir des produits très denses (sous vide ou en atmosphère protectrice) utiliser :

- des poudres fines ($< 2\mu\text{m}$)
- des hautes températures 2100-2200° C
- des pressions de l'ordre de 300 à 400 kg/cm²
- un maintien de la charge pendant 15 à 45 minutes.

Le pressage à chaud réactif est possible (91). D'après BEAUVY (90) la densification obtenue dans ce cas serait plus importante que pour le frittage sous charge de poudre de carbure de bore pour une même température.

Pratiquement, toutes les études signalent une interaction plus ou moins forte entre l'échantillon à fritter et le moule en graphite (92, 93). Une solution souvent adoptée, pour faciliter le démoulage est de chemiser la matrice en graphite soit :

- avec des feuilles de graphite (89, 91)
- avec du carbone pyrolytique (49, 94)
- avec du nitrure de bore (22, 90, 94-96).

Une étude du mécanisme du frittage sous charge (11, 90) montre que la densification est la résultante de trois mécanismes successifs :

- réarrangement des particules
- écoulement plastique
- diffusion en volume.

La résistance mécanique du carbure de bore fritté est de 15 à 20% inférieure à celle obtenue par compression à chaud (83), ce qui peut être attribué à des perturbations intercrystallines pour le premier cas et transcrystallines dans le second cas.

- b - mise en forme de composés riches en bore

La compression à chaud de tels composés est très délicate. La diffusion du carbone du moule dans l'échantillon est très importante : le frittage du bore pur conduit à des échantillons qui ne contiennent que du carbure de bore (24, 95). On préconise un chemisage de la matrice avec des feuilles de métaux réfractaires (Ta, Mo, W...) (22, 97). Des essais au laboratoire avec cette technique ont donné des résultats équivalents à ceux de KIEFFER (24) et de CHAMPAGNE (95) ; de plus, on note une diffusion de la barrière en molybdène dans les alliages B-C (1,3-1,9% poids) (22).

Des résultats récents (98) prouvent qu'une solution à ce problème peut être trouvée, le frittage sous charge du bore et du carbure de bore riche en bore est aujourd'hui possible.

● c - Mise en forme avec ajouts

De nombreux agents activants ont été essayés, tels que :

- des éléments purs : Mg, Al, Si, V, Cr, Fe, Co, Ni (49, 84, 85, 89, 96, 99, 100, 101);
- d'autres composés tels que :
 - du verre et du nitrure de bore (84);
 - MgO ou Al_2O_3 en suspension alcoolique (102);
 - Al_2O_3 , du silicate de sodium avec Mg ($NO_3)_2$ et Fe_2O_3 (100);
 - MgF_2 ou AlF_3 (89)

L'utilisation d'ajouts pour le frittage sous charge peut avoir plusieurs buts :

- abaisser la température de densification (densification complète à 1900° C (96) et à 1750° C (100)).
- augmenter la résistance à l'oxydation et aux chocs thermiques (99);
- empêcher le grossissement des grains (pour améliorer les propriétés mécaniques) (89, 96, 100, 102).

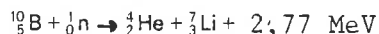
4. 3. 3. Pressage isostatique à chaud

Ce procédé nouveau semble assez prometteur, car il permet d'obtenir des échantillons de haute densité à des températures relativement basses : 1500-1600° C, pour des pressions d'argon de l'ordre de 5000 à 7520 kg/cm² (103) et de 8,89 × 10³ à 17,8 10³ kg/cm² (104). Cette technique permet de s'affranchir de la diffusion du carbone (rencontrée dans la méthode précédente) et devrait permettre d'obtenir des carbures riches en bore (105).

5. - PROPRIETES PHYSIQUES DE B₄C

5. 1. Atomiques

- masse moléculaire 55,25 (g)
- densité 2,52 (g cm⁻³)
- teneur en bore 78,26 (poids %)
- teneur en carbone 21,74 (poids %)
- isotopes : le bore naturel contient deux isotopes ¹⁰B et ¹¹B, d'abondances respectives 18,8 et 81,2%. ¹⁰B a une section de captures moyenne de 4000 barns et ¹¹B de 0,05 barn à 0,025 eV. ¹⁰B sert d'absorbant de neutrons ; la réaction s'écrit :



Le carbure de bore, que l'on sait enrichir jusqu'à plus de 90% en ¹⁰B (sur la partie bore), est un matériau absorbant de neutrons très employé.

5. 2. thermodynamiques (106)

- enthalpie standard de formation :
 - $\Delta H^\circ_{f298,15} = -13,7 \pm 3,5$ (19);
 - 9,3 ± 2,4 (107);
 - 17,1 ± 2,7 (108);
 - 16,7 ± 1,5 (109) kcal mole⁻¹

- entropie standard = $S^\circ_{298,15} = 6,483 \pm 0,03$ cal deg⁻¹ mole⁻¹ (19, 107, 108)

- chaleur spécifique à pression constante (cal.mole⁻¹ deg⁻¹)

$$C_p = 22,99 + 5,40 \cdot 10^{-3} T - 10,72 \cdot 10^{-5} T^{-2} \quad (298-1726 \text{ K}) \quad (107)$$

$$C_{p298} = 12,545 \text{ cal mole}^{-1} \quad (108)$$

$$C_p = 22,22 T + 2,70 \cdot 10^{-3} T^2 + 10,720 \cdot 10^{-5} T^{-1} - 10690 \quad (400-1730K) \quad (19)$$

- énergie de réseau : 149,7 kcal mole⁻¹ (14, 16)

- chaleur de combustion : 12400 kcal kg⁻¹ (14)

5. 3. Thermiques

- coefficient de dilatation thermique :
 - $2,6 \cdot 10^{-6} - 4,5 \cdot 10^{-6}$ (25-800° C) deg⁻¹ (19)
 - $4,5 \cdot 10^{-6}$ (600° C) deg⁻¹ (20)
- conductibilité thermique (χ)
 - $0,125 \text{ W.cm}^{-1} \text{ deg}^{-1}$ (600° C) (20)

Elle diminue lorsque la température augmente (14,110) : par exemple, 0,29 (100° C) et 0,15 cal deg⁻¹ cm⁻¹ sec⁻¹ (700° C) (19).

La mesure (111) dépend de la porosité du matériau.

- diffusion

Le bore diffuse plus vite dans le carbone que le carbone dans le bore. Le coefficient de diffusion du bore dans le carbone varie selon :

$$D = 3,02 \exp \left(- \frac{28625}{T} \right) \quad (15).$$

5.4. Electriques

Le carbure de bore est un semi-conducteur de type p, la largeur de la bande interdite est de 1,64 eV (14,60,81).

La résistivité électrique (ρ) à l'ambiante est de l'ordre de 0,1-10 Ω .cm (14,16,19,22). Elle diminue lorsque la température augmente (14,19,22,112,113) et dépend de l'orientation des plans du cristal (112). Entre 1000 et 1450° C on donne un coefficient de température $\alpha = +0,032 \cdot 10^{-3} \text{ deg}^{-1}$ (13). La résistivité varie avec la stoechiométrie du carbure de bore (14,19,22,113). Le pouvoir thermoélectrique (α , ou coefficient de Seebeck) varie dans les limites 80 (19)-225(22,81) à l'ambiante ; 270-280 (à 260-900° C) μ V deg⁻¹ (60,110,114). Il dépend de la température (81,110,113,114) et de la stoechiométrie du carbure de bore (113). Fonction d'un facteur de mérite $Z = \alpha^2 / \rho \chi$ élevé, on a envisagé d'utiliser le carbure de bore dans la conversion thermoélectrique (110,113,114). Le couple B₄C-C aurait une fém de 0,6 V à 1800° C (115).

5.5. Optiques

- pouvoir émissif pour $\lambda = 0,655$, à 1800° C, $\epsilon = 0,91$ (19)
- 800-1500° C, $\epsilon = 0,85$ (13)

- bandes d'absorption infrarouge (9) : en cm⁻¹ : 410 (m.forte), 605 (faible), 703 (moyenne), 842 (moyenne), 865 (faible), 945 (faible), 1085 (très forte), 1560 (forte).
- absorption optique, photoabsorption, réflectivité (116).

5.6. Mécaniques

- Dureté : les données de la littérature sont très dispersées (14,117). La dureté du carbure de bore varie avec sa stoechiométrie entre B₉₋₁₀C et B₄C, elle est maxima pour B₄C (25). La dureté Knoop est égale, après polissage électrolytique à $2840 \pm 60 \text{ kg/mm}^2$ (sous 200g) et 3580 ± 60 (sous 100g); après écrouissage (polissage mécanique) elle atteint 3770 ± 80 (sous 200g) et 4790 ± 300 (sous 100g) (25,33). Seuls le diamant et le nitrure de bore cubique sont plus durs (118).
- Abrasion : avec des unités arbitraires la résistance à l'abrasion du diamant est 0,613, celle du carbure de bore 0,4 - 0,422, celle du carborundum 0,314 et celle du corindon 0,145-0,160 (15,19). Le pouvoir abrasif décroît rapidement lorsque la teneur en carbone libre augmente (13,15).
- résilience 0,2-0,3 MPa (20)
- module d'Young 2-4. 10⁵ MPa (20)
- charge rupture compression 2000-3000 MPa (20)
- charge rupture flexion 250-350 MPa (20)
- vitesse de propagation du son 14000 m sec⁻¹ (16)
- énergie de fracture de surface $\gamma_s = 5,456 \pm 0,441 \cdot 10^{-3} \text{ J}$ (11)

Les propriétés mécaniques s'améliorent avec la température jusqu'à 1500° C (14). A noter l'utilisation d'une pyramide d'indentation Knoop en carbure de bore à 2000° C (119). Elles varient avec la porosité, la taille des grains et la stoechiométrie du carbure (11,96,97).

6. - PROPRIETES CHIMIQUES (11, 14, 19, 120, 121)

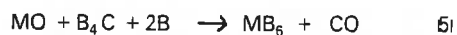
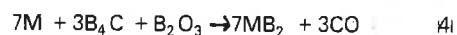
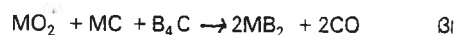
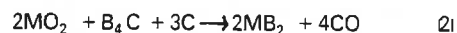
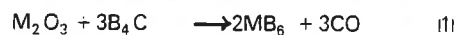
Le carbure de bore est remarquablement inerte chimiquement. Il n'est pas attaqué par les acides minéraux (même oxydants) et les bases, à diverses concentration ou en mélanges. Le mélange d'acides nitrique, sulfurique, fluorhydrique concentrés l'attaquerait.

Pour éliminer le carbone (et le bore) libre du carbure de bore, ce qui est important pour ses usages et son analyse (11,122), on utilise des réactifs sans action à chaud sur le carbure : acide nitrique ; acide sulfurique et anhydride chromique (ou bichromate de potassium) ; eau oxygénée à 30 % ; solution nitro-sulfoperochlorique de bichromate de potassium.

L'oxydation du carbure par l'oxygène démarre vers 600° C et a lieu par étapes ; la formation de films de B₂O₃ limite la vitesse d'oxydation, d'abord parabolique puis linéaire ; le carbure de bore est assez résistant à 1200° C (123,124). A 250° C, B₄C est oxydé plus rapidement par l'air humide que par l'air sec (125). L'oxydation de B₄C par CO₂ a été étudiée (126,127).

A 1200° C, le carbure de bore ne réagit pas sur le soufre, le phosphore et l'azote. Il réagit avec le chlore à 1000° C pour former le trichlorure de bore (mode d'obtention de BCl₃ ; analyse du carbure) et du graphite (70). Le brome et l'iode ne réagissent pas sur B₄C.

Le carbure de bore réagit à haute température avec tous les métaux de transition et transforme les oxydes en borures (préparation des borures : (4,14, 128,129). Les réactions s'écrivent :



(1): Fabrication de tétra et hexaborures de lanthanides et actinides.

(2), (3) : Réactions ayant lieu entre 1800 et 2000° C, sous vide ou à la pression atmosphérique, utilisées industriellement pour la préparation des diborures réfractaires. L'étude thermodynamique des diverses préparations de borures a été faite (130). Le carbure de bore est décomposé vers 600-700° C par BaCO₃, Na₂CO₃ + NaNO₃, NaOH + NaNO₃, CaO ou MgO (mise en solution pour l'analyse).

Le carbure n'est pas mouillé par le zinc (540° C), le cuivre (1130° C), l'aluminium (670° C), le plomb (395° C) (19). Il réagit vivement avec le fer liquide (formation de FeB ; cf frittage). A noter une étude du système Si-B-C (131).

7. - ANALYSE

Dans une revue critique récente nous avons fait le point sur l'analyse de la phase carbure de bore, du bore et du carbone libres et des impuretés (122) (310 réf). Aussi nous ne rappellerons que les grandes lignes des méthodes et nous ferons la mise à jour bibliographique.

7.1. Méthodes destructives : dosage du bore et du carbone totaux (11,132)

Après mise en solution par fusion alcaline oxydante, dissolution dans l'acide chlorhydrique, on dose le bore soit par absorption atomique, soit à l'état d'acide orthoborique H₃BO₃ complexé avec le mannitol, par potentiométrie par la soude.

Après oxydation dans l'oxygène à 1600° C, on dose le carbone à l'état de dioxyde de carbone par conductimétrie ou par chromatographie.

7.2. Méthodes non destructives

7.2.1. Dosages du bore et du carbone totaux

Après polissage du matériau massif on dose sélectivement et quantitativement le bore et le carbone contenus dans la phase carbure de bore, éventuellement en présence de bore, par microanalyse électronique quantitative (26,133,134).

7.2.2. Dosage du carbone libre à l'état de graphite

Grâce à une méthode d'ajouts de graphite et de mesure du rapport d'intensité des pics de diffraction de rayons X les plus intenses du graphite (plan 002) et du carbure de bore (plan 021, indexation hexagonale), on peut doser le graphite libre contenu dans le carbure de bore (11,26) et préciser la limite d'existence de la phase carbure B_{4,0}C du côté riche en carbone (26).

7.3. Nouveaux travaux

analyse générale : (135)

dosage isotopique : (136)

impuretés : (137-139)

carbone (11,26,141) et bore (11) libres par voie chimique.

8. - CONCLUSION

Connu depuis longtemps, le carbure de bore, du fait de ses propriétés remarquables, connaît aujourd'hui des applications industrielles, notamment dans les domaines de pointe. C'est ce que nous allons développer dans la deuxième partie de notre étude.

9. - BIBLIOGRAPHIE

- (1) R. THOMPSON, Pure and applied Chemistry, 39 (1974), 547-559.
- (2) R. THOMPSON dans The modern inorganic chemicals industry, spec. pub. chemical Society, London, 31 (1977), 302-319.
- (3) Boron and refractory borides, éd. V.I. MATKOVICH, Springer Verlag, Berlin, 1977, 656 p.
- (4) H. PASTOR, F. THEVENOT, Informations Chimie, 178 (1978), 151-173.
- (5) F. WOLHER, H. SAINTE CLAIRE DEVILLE, Ann. Chim. Phys., 52 (1858), 63.
- (6) H. MOISSAN, C.R. Acad. Sci., 118 (1894), 556-560.
- (7) A. JOLY, C.R. Acad. Sci., 97 (1883), 456-458.
- (8) The chemistry of boron and its compounds, éd. E.L. MUETTERTIES, John Wiley, New-York, 1967, 699 p.
- (9) H.J. BECHER, F. THEVENOT, Z. anorg. allg. Chem., 410 (1974), 274-286.
- (10) C. BRODHAG, D.E.A. Chimie minérale physique, Grenoble (1975).
- (11) M. BEAUVY, Thèse Ph. D., Université Laval (Canada), 1978.
- (12) M. BOUCHACOURT, thèse en préparation.
- (13) H. PASTOR "le carbure de bore", non publié.
- (14) A. LIPP, Techn. Rundschau, 14, 28, 33 (1965), 7 (1966).
- (15) T.Y. KOSOLAPOVA, Carbides, Properties, production and applications, traduct. N.B. VAUGHAN, Plenum Press, New-York, 1971, 298 p.
- (16) A. GRAF VON MATUSCHKA, Chem. Zeitung, 98 (1974), 504-510.
- (17) F. BENESOVSKY, Ullmanns Encykl. Techn. Chemie, 8 (1975), 657-662.
- (18) E. GUGEL, Nichtoxidkeramik, Handb. Keramik, Gr. II K2 (1975), 8 p.
- (19) G.N. MAKARENKO, dans 3, 310-330.
- (20) M. QUETIER, note CEA-N-2060, novembre 1978.
- (21) G.V. SAMSONOV, N. ZHURAVLEV et I.G. AMNUEL, Fiz. Met. Metalloved., 3 (1956), 309-313.
- (22) N.N. ZHURAVLEV, G.N. MAKARENKO, G.V. SAMSONOV, V.S. SINELNIKOVA et G.G. TSEBULYA, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Akad. Tekh. Nauk, 1 (1961), 133-141.
- (23) R.P. ELLIOTT, constitution of binary alloys, 1 st suppl., Mc Graw-Hill, New-York, 1965, pp. 110-113.
- (24) R. KIEFFER, E. GUGEL, G. LEIMER et P. ETTMAYER, Ber. Dtsch. Keram. Ges., 48 (1971), 385-389.
- (25) M. BOUCHACOURT, J. RUSTE, F. THEVENOT, J. Less-Common Met., 59 (1978), 139-152. M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, 6^e Congrès International du Bore et des Borures. DRUZHBA-Varna, Octobre 1978. J. Less Common Met. 67 (1979), 327-331.
- (26) M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, J. RUSTE, J. micros. spectrosc. électron., 4 (1979), 143-146.
- (27) J.C. VIALA, Thèse de spécialité, Lyon, 1973 ; Rept. 1973, French Thesis FRNC-TH-485, Avail, Natl. Tech. Inf. Service NTIS, 116 p. J.C. VIALA, Thèse doctorat es sciences physiques, Lyon, 1977.
- (28) F. THEVENOT, J.C. VIALA, Rev. int. hautes températures et réfractaires, 11, (1974), 155-165.
- (29) R. FAVRE, Thèse d'université Lyon 1971 ; report 1971, FRNC-TH-131, 89 p, disponible NTIS Springfield U.S.A.
- (30) G. VUILLARD, C.R. Acad. Sc. Paris, 257 (1963), 3927-29.
- (31) C.E. LOWELL, J. Am. Ceram. Soc., 50 (1967), 142-144.
- (32) R.N. KATZ, C.P. GAZZARA, J. Mater. Sci., 3 (1968), 61-69.
- (33) M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, J. RUSTE, J. less common Met. 59 (1978), 119-130.
- (34) G.S. ZHDANOV et N.G. SEVASTYANOV, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 32 (1941), 432-434.
- (35) H.K. CLARK et J.L. HOARD, J. Am. Chem. Soc., 65 (1943), 2115-2119.
- (36) L.V. Mc CARTY, J.S. KASPER, F.N. HORN, B.F. DECKER et A.E. NEWKIRK, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958), 2592.

- (37) B.F. DECKER et J.S. KASPER, *Acta Cryst.* 12 (1959), 503-6.
- (38) A.H. SILVER et P.J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, 31 (1959), 247-253.
- (39) T.V. HYNES et M.N. ALEXANDER, *J. Chem. Phys.*, 54 (1971), 5296-5310.
- (40) G. WILL, K.H. KOSSOBUTZKI *J. Less-Common Met.*, 44 (1976), 87-97 ; 47 (1976), 43-48. G. WILL, A. KIRFEL, A. GUPTA, 6^e Congrès International du Bore et des Borures, DRUZKBA-Varna, Octobre 1978, *J. Less-Common Met.*, 67 (1979) 13-18.
- (41) R.D. ALLEN, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953), 3582-3583.
- (42) E. AMBERGER, M. DRUMINSKI et K. PLOOG, *J. Less-Common Met.*, 23 (1971), 43-52.
- (43) K. PLOOG, *J. Less-Common Met.*, 35 (1974), 131-145.
- (44) J.L. HOARD et R.E. HUGUES, dans E.L. MUTTERTIES (ed.), *the chemistry of boron and its compounds*, Wiley-Interscience, New-York, 1967, pp. 25-154.
- (45) V.I. MATKOVICH, J. ECONOMY et W.D. SMITH, dans *Bor : Poluch., Strukt. Svoistva, Mater. Mezhdunar. Simo. Boru.* 4 th 1972, (pub 1974), 1, 183-95 (Russ).
- (46) H. WERHEIT 6^e Congrès International du Bore et des Borures - DRUZABA-Varna Octobre 1978, *J. Less Common Met.* 67 (1979), 143-150.
- (47) V.I. MATKOVICH, *J. Less Common Met.*, 47 (1976), 39-42.
- (48) H.L. YAKEL, *Acta Cryst., Sect. B*, 31 (1975), 1797-1806.
- (49) D.R. GLASSON, J.A. JONES, *J. Appl. Chem.*, 19 (1969), 137-140.
- (50) Procédé Elektroschmelzwerk Kempten (RFA).
- (51) Procédé Partiot - Quartz et silice (Paris).
- (52) M. BOUCHACOURT, non publié.
- (53) A.A. COCHRAN, J.B. STEPHENSON, J.G. DONALDSON, *J. Metals*, 22 (1970), 37-42.
- (54) A.A. COCHRAN, J.B. STEPHENSON, *Metallurgical Trans.*, 1 (1970), 2875-2880.
- (55) J.G. DONALDSON, J.B. STEPHENSON, A.A. COCHRAN, *Electrodeposition Surface Treat.*, 2 (1973-1974), 149-163.
- (56) K. PLOOG, *J. less common Met.*, 31 (1973), 177-180.
- (57) K. PLOOG, *J. Cryst. Growth*, 24-25 (1974), 197-204.
- (58) I.M. MAC KINNON, B.G. REUBEN, *J. Electrochem. Soc.*, 122 (1975), 806-811.
- (59) E. AMBERGER, W. DIETZE, M. DRUMINSKI, K. PLOOG, *Electron Technol* 3 (1970), 133-141.
- (60) V.S. NESHOPOR, V.P. NIKITIN, V.V. RABOTNOV dans "Refractory carbides", éd. G.V. SAMSONOV, trad. N.B. VAUGHAN consultants bureau, New-York (1974), 221-229.
- (61) S. MIERZEJEWSKA, T. NIEMYSKI, *J. less common Met.*, 8 (1965), 368-374.
- (62) C. BERNARD, Y. DENIEL, A. JACQUOT, P. VAY, M. DUCARROIR, *J. less common Met.*, 40 (1975), 165-171.
- (63) M. DUCARROIR, C. BERNARD
a) *Proc. Conf. Chem. Vap. Deposition, Int. Conf. 5 th 1975*, 72-83.
b) *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976), 136-140.
- (64) L. VANDENBULCKE, Thèse Orléans, 1977.
- (65) K. PLOOG, *J. less common met.*, 25 (1974), 115-130.
- (66) K. PLOOG, M. DRUMINSKI, *Krist. Tech.*, 9 (1974), 25-31.
- (67) G. DUFEK, W. WRUSS, A. VENDL, R. KIEFFER, *Plansee. Pulvermet*, 24 (1976), 280-283.
- (68) F.M. BOSCH, *Silicates industriels*, 27 (1962), 587-590.
- (69) A.J. WICKENS, *Chem. Ind. (London)*, 7 (1976), 316-317.
- (70) B. CRUIZIAT, Thèse Lyon, 1970.
- (71) I.M. MAC KINNON, A.J. WICKENS, *Chem. Ind. (London)* (1973), 800-801.
- (72) I.M. MAC KINNON, S.M.L. HAMBLYN, B.G. REUBEN
a) *ICP Inf. Newsl.*, 3 (1977), 311-312.
b) *Commun. Symp. Int. Chim. Plasmas*, 3rd, 3 (1977) Paper S.4.3, 8 pp, éd. P. FAUCHAIS, Limoges.
- (73) F. THEVENOT, non publié.
- (74) H. ESCHNAUER, F. KILP, *D.V.S. Ber.*, 47 (1977), 44-50.
- (75) G.M. MAC CRACKEN, *Phys. Ioniz. Gases, Proc. Invited Lact. Int. Summer Sch.*, 8th (1976), 409-419, éd. B. NAVINSEK, J. STEFAN, Ljubljana (Yougoslavie).
- (76) I. AHMAD, G.P. CAPSIMALIS dans *Reactivity of solids*, Wiley-Interscience, New-York, 1969, p. 477.
- (77) C. MOTOC, F. CONSTANTINESCU, *J. Cryst. Growth*, 18 (1973), 29-33.
- (78) A. GATTI, C. MANCUSO, E. FEINGOLD, R. MEHAN, *J. Phys. Chem. Solids, Suppl. n°1* (1967), 317-323.
- (79) *DRP 2236 203*, 7 Févr. 1974, appl. 24 Juil. 1972.
- (80) T. SUGAYA, O. WATANABE, *J. less common Met.*, 26 (1972), 25-31.
- (81) W. BORCHERT, E. BORN, *Kristall. Technik*, 4 (1969), 293-301.
- (82) G.V. SAMSONOV, L. Ya. MARKOVSKII, A.F. ZHIGACH, M.T. VALIASHKO, *Boron, its compounds and alloys*, KIEV, Ed. Acad. Sci., Uk. SSR (1960).
- (83) B.L. GRABCHUK, P.S. KISLYI, *Poroshk. Metall.*, 8 (1974), 11-16.
B.L. GRABCHUK, P.S. KISLYI, *Poroshk. Metall.*, 7 (1975), 27-31.
P.S. KISLYI, B.L. GRABCHUK, *Tirages - Prelim. Symp. Eur. Metall. Poudres*, 4th 1975, 3, Paper n° 39, 9 pp. Soc. Fr. Metall. Paris, Fr.
- (84) S. JANES, J. NIXDORF, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.*, 43 (1966), 136-145.
- (85) D. STIBBS, C.G. BROWN, *U.S.* 3, 749, 571,31 Juil. 1973, *Brit. Appl.* 47,744/70, 07 Oct. 1970, 2 pp.
- (86) C.D. GRESKOVICH, J.H. ROSOLOWSKI, S. PROCHAZKA, *U.S. NTIS, AD Rep.* 1975, AD-A014480, 101 pp., Avail NTIS.
- (87) S. PROCHAZKA, *U.S.* 4, 005, 235, 25 Janv. 1977, *Appl.* 632, 496, 17 Nov. 1975, 5 pp.
- (88) S. JANES, J. NIXDORF, *Ber. Dtsch. Keram. Ges.* 46 (1969), 60-64.
- (89) Z.A. MUNIR, G.R. VEERKAMP, UCRL -- 13673, Report 1975, 95 pp, Avail INIS ; NTIS.
- (90) M. BEAUVY, à paraître.
- (91) S.T. BENTON, D.R. MASTERS, *US* 3, 914, 371, 21 Oct. 1975, *Appl.* 428, 927, 27 Déc. 1973, 3 pp.
- (92) W. RUTKOWSKI, W. SZTEKE, *Inst. Nucl. Res. (Warsaw), Rept. n° 497/14*, 1964, 30 pp.
- (93) H. SHEINBERG, T. HERRERA, J. KOSTACOPOULOS, *US At. Energy Comm. LA 4164-MS* (1969), TID 4500, 11 pp, Avail CFSTI.
- (94) E.W. HOYT, J. CHORNE, *US At. Energy Comm. GEAP - 3332* (Juin 1960), 15 pp.
- (95) B. CHAMPAGNE, Thèse Université LA-VAL (CANADA) (septembre 1975). B. CHAMPAGNE, R. ANGERS, *J. Am. Ceram. Soc.*, 62 (1979) 149-153.
- (96) L.B. EKBOM, *Sci. Ceram.* 9 (1977), 183-189.
- (97) CARBORUNDUM Co., *Brit.* 1, 415, 482, 26 Nov. 1975, *US Appl.* 340, 439, 12 Mar. 1973, 6 pp.
M.R. KASPRZYK, Carborundum Co., *Rapport Interne (refractories and electronics division, Box 367, Niagara Falls. N.Y. 14302 USA)*, 1974.
- (98) M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, à paraître.
- (99) H.J. HAMJIAN, W.G. LIDMAN, *J. Am. Ceram. Soc.*, 35 (1952), 44-48.
- (100) T. VASILOS, S.K. DUTTA, *Am. Ceramic. Soc. Bulletin*, 53 (1974), 453-454.
T. Vasilos, AMMRC CTR 73-21, NTIS AS763 237, Juin 1973.
- (101) E.V. MAREK, E.M. DUDNIK, G.N. MAKARENKO, E.A. REMENYUK, *Sov. powd. metal.*, 2 (1975), 130-131.
- (102) D.D. STIBBS, R.E. THOMPSON, O.W.J. YOUNG, *D.R.P.* 2 234 653 (1. Fév. 1973).
- (103) R. HAYAMI, M. IWASA, M. KINOSHITA, *Osaka Kogyo Gijutsu Shikensho Kiho* 28 (3), (1977), 182-184 ; *chem abstr* 88, 175842V.
- (104) W. BORCHERT, A.R. KERLER, *Metall. (Berlin)*, 29 (1975), 993-1002.
- (105) J. ADLERBORN, S.E. ISAKSSON, H. LARKER, *Ger. Offen.* 2,344,648, 28 Mars 1974, *Swed. Appl.* 12,053/72, 19 Sept. 1972, 8 pp.
- (106) R.L. GIBBY, Report 1975, HEDL-TME-75-104, 22 pp ; *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 52 (1973), 718.
- (107) D.R. STULL, H. PROPHET, *Janaf thermochemical tables*, 2^e édition, NSRDS-NBS 37 (1971).
- (108) M.F. ANCEY-MORET, M.Y. DENIEL, *Mém. Scient. Rev. Métall.*, 70 (4) (1973), 301-17.
- (109) K.C. HONG, O.J. KLEPPA, *J. Chem. Thermodyn.*, 10 (1978), 797-802.
- (110) G. VUILLARD, A. LUQUE, *CR Acad. Sci.*, 260, gr 8 (1965), 5282-5285.
- (111) P. DEGAS, J.L. BERTIN, *Rev. int. hautes temp. réfract.*, 7 (1970), 359-364.
- (112) T. SUGAYA, O. WATANABE, *Phys. Stat. Sol. (a)* 15 (1973), K181-K184.
- (113) MONSANTO, *Brit. Pat.* n° 1 015 985, 1962-1966 ; *brevet français* n° 1 338 927, 1962-1963.

- (114) O.A. GOLIKOVA, V.K. ZAITSEV, A.V. PETROV, L.S. STIL'BANS, E.N. TKALENKO, *Sov. Phys. Semicond.* 6 (1973), 1488-1491.
- (115) G.V. SAMSONOV, P.S. KISLYI, V.D.I. Z., 111 (1969), 1337-1342.
- (116) H. WERHEIT, H. BINNENBRUCK, A. HAUSEN, *Phys. Stat. Sol. (b)* 47 (1971), 153-158. H. BINNENBRUCK, H. WERHEIT, *Z. Naturforsch.* 34 a (1979), 787-798.
- (117) A. LIPP, K. SCHWETZ, *Ber. Deut. Keram. Gesell.* 52 (1975), 335-338.
- (118) J. LUCKSCHANDEL, *Fachberichte Oberflächentechnik* 10 (1972), 189-190.
- (119) R.D. KOESTER, D.P. MOAK, *J. Less comm. Metals* 13 (1967), 249-252.
- (120) T.N. NAZARCHUK, *Zh. neorg. khim.*, 4 (1959), 2665-2670.
- (121) T.N. NAZARCHUK, *Boron carbide, chemical properties and methods of analysis*, Ed. Acad. Sci., Kiev (1961).
- (122) F. THEVENOT, J. CUEILLERON, *Analusis* 3 (1977), 105-121 (310 réf.).
- (123) V.A. LAVRENKO, A.P. POMYTKIN, P.S. KISLYJ, B.L. GRABCHUCK, *Oxid. of métaIs* 10 (1976), 85-95.
- (124) M.R. HARVEY, *Diss. Abstr.* 25 (1965), 6510.
- (125) L.M. LITZ, R.A. MERCURI, *J. electrochem. Soc.* 110 (1963), 921-925.
- (126) M.W. DAVIES, P.J. PHENNAH, *J. Appl. Chem.* 9 (1959), 213-219.
- (127) L.B. GUTNOVA, Y.P. GOKHShteIN, *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Neorg. Mater.* 3 (1967), 1382-1388.
- (128) H. PASTOR, "les borures", non publié.
- (129) R. MEYER, H. PASTOR, *Bull. Soc. Fr. Ceram.* 66 (1965), 59-80.
- (130) P. PESHEV, *Rev. int. hautes tempér. et réfract.* 4 (1967), 289-296.
- (131) E. GUGEL, R. KIEFFER, G. LEIMER, P. ETTMAYER, *NBS spec. pub.* 364, *solid state chem.*, *Proc. 5th Mater. Res. Symp.*, July 1972, 505-513.
- (132) F. THEVENOT, P. GOEURLOT, R. GIBERT, *Analusis* 6 (1978), 359-363.
- (133) J. RUSTE, M. BOUCHACOURT, F. THEVENOT, *J. less common Metals* 59 (1978), 131-138.
- (134) T. SHIRAIWA, N. FUJINO, J. MURAYAMA, *Proc. int. Conf. X-Ray opt. microanal.* 6th 1971 (pub 1972), 213-218.
- (135) R.W. STROMATT, W.L. DELVIN, *Report 1978, HEDL-TME-77-100*, 197 pp, disponible NTIS
- (136) Y. WADA, M. KAMATA, T. WADA, S. TAKAHASHI, T. TUBOYA, *Tokai Jigyo-sho, Doryokudo, Kaku-nenryo Kaihatsu Jigyodan (Rep)* 1976, PNCT, 831-77-01, 103-8; *chem. abstr.* 87 : 124155v.
- (137) O.F. DEGTYAREVA, L.G. SINITSYNA, T.A. PERMYAKOVA, *Zh. Anal. Khim.* 33 (1978), 1756-1762.
- (138) B.H. STRAUSS, F.G. HOWELL, *US NTIS, AD Rep.* 1977, AD-A038838, 12 pp.
- (139) R.D. GARDNER, W.H. ASHLEY, A.L. HENICKSMAN, *Report 1977, LA-6978*, 8 pp, disponible NTIS.
- (140) K.A. SCHWETZ, G. VOGT, *brevet européen* 0002 067 A1, 21.11. 1978.
- (141) H. SCHNEIDER, B. SCHULZ, *J. Nucl. Mater.* (1979).



ANNEXE : II

PARAMETRES DE LA MAILLE CRISTALLINE : - système Rhomboédrique
- système Hexagonal

I - NOTATION : L'indice - R est relatif à la maille rhomboédrique
- H est relatif à la maille hexagonale.

Il est souvent plus facile de travailler en notation hexagonale : la diagonale principale du rhomboèdre correspond à l'axe c_H (chaîne CCC ou CBC pour le carbure de bore) (figure 86).

II - MAILLE RHOMBOEDRIQUE : la maille rhomboédrique est définie par a_R et α_R ($a_R = b_R = c_R$, $\alpha_R \neq 90^\circ$).

Le volume V_R est calculé par la relation :

$$V_R = a_R^3 \sin^2 \alpha_R \sin \delta \quad \text{avec} \quad \sin \delta/2 = \frac{\sin \alpha/2}{\sin \alpha}$$

III - MAILLE HEXAGONALE : la maille hexagonale est définie par a_H et c_H ($a_H = b_H$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$)

Le volume V_H est calculé par la relation : $V_H = a_H^2 c_H \sin 60$.

IV - RELATIONS POUR PASSER D'UN SYSTEME A L'AUTRE :

$$\left\{ \begin{array}{l} a_R^2 = \frac{a_H^2}{3} + \frac{c_H^2}{9} \\ \sin \alpha/2 = \frac{3}{2 \sqrt{(3 + (\frac{c_H}{a_H})^2)}} \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} a_H = 2a_R \sin \alpha/2 \\ c_H = 3a_R \sqrt{1 - 4/3 \sin^2 \alpha/2} \end{array} \right.$$

$$V_H = 3V_R$$

ANNEXE : III

PRECISION SUR LE CALCUL DE LA DENSITE ET DE LA POROSITE
EN COURS DE DENSIFICATION

Pour l'étude de la cinétique du frittage sous charge, il est important de connaître avec le plus de précision possible la température nominale de l'essai ainsi que la pression appliquée (voir § 1-2-3, chapitre I).

Les autres données immédiates de l'expérience sont :

- la densité finale de l'échantillon ρ_a mesurée à température ambiante (voir § 2-5-1, chapitre I).

- la hauteur h_a et le rayon r_a , de l'échantillon, mesurés à température ambiante après compression à chaud (la surface de base S_a de l'échantillon est égale à πr_a^2).

- la course des pistons D_t que nous avons assimilée au retrait de l'échantillon au cours du palier de température et de pression. En isotherme, la dilatation de l'outillage en graphite ne doit pas intervenir sur la mesure du retrait de nos échantillons, cependant nous avons retranché la valeur d'un blanc permettant de compenser le retrait lié au fluage et à la densification des poinçons (voir § 1-2-3, chapitre I).

Il est possible de calculer en chaque instant :

- la hauteur de l'échantillon h_t

$$h_t = h_a + D_f - D_t + h_a \alpha_T (T - T_a) - \frac{h_a P_A}{M_T}$$

avec D_f : retrait de l'échantillon en fin de compression à chaud.

D_t : retrait de l'échantillon à l'instant t .

α_T : coefficient de dilatation pour la température nominale de l'essai.

$T - T_a$: T est la température de l'essai et T_a la température ambiante.

P_A : résultante axiale de la pression appliquée sur l'échantillon.

M_T : module élastique pour la température nominale de l'essai.

- la surface de base de l'échantillon S_t soit :

$$S_t = \pi r_t^2 = \pi \left(r_a + \alpha_T r_a (T - T_a) + \frac{r_a P_L}{M_T} \right)^2$$

où r_t est le rayon de l'échantillon à l'instant t et P_L la résultante latérale de la pression appliquée sur l'échantillon.

- la densité de l'échantillon ρ_t soit : $\rho_t = \frac{M_t}{h_t S_t}$

En première approximation nous avons considéré que la masse de l'échantillon reste constante au cours de l'essai soit $M_t = M$. Cette approximation implique que le graphite doit être sans action chimique sur l'échantillon, ce qui est réalisé en utilisant une matrice de graphite revêtue intérieurement de nitrure de bore (voir § 2-1-3, chapitre II). Il faut noter que nous avons mesuré une perte de masse de nos échantillons de l'ordre de 3 à 5 % au cours du frittage. Cette perte de masse est due à notre avis à la désorption des gaz adsorbés par la poudre et à l'évaporation des principales impuretés du fait des hautes températures mises en oeuvre, elle doit s'effectuer principalement en début d'essai et ne doit pas jouer un rôle important sur le calcul de la densité de l'échantillon.

$$\rho_t = \frac{M}{h_t S_t} \text{ avec } M = M_t = M_a \quad (M_a : \text{masse de l'échantillon à température ambiante})$$

comme : $M_a = \rho_a S_a h_a$

d'où : $\rho_t = \frac{\rho_a S_a h_a}{S_t h_t}$, ($S_a = \pi r_a^2$)

Les termes concernant les variations dues aux caractéristiques élastiques du matériau peuvent être négligés dans les expressions permettant le calcul de la hauteur et de la surface de l'échantillon à l'instant t .

Par exemple à 2100°C, $M_T = 4.10^5$ MPa pour le carbure de bore [1] si l'on prend des dimensions de l'échantillon telles que $r_a = 0,625$ cm et $h_a = 1,5$ cm et une pression appliquée sur l'échantillon de $P_A = P_L = 32,5$ MPa, en supposant la pression axiale intégralement transmise au milieu.

Nous avons : $\frac{h_a P_A}{M_T} \neq 1,2.10^{-4}$ cm.

et $\frac{r_a P_L}{M_T} \neq 5.10^{-5}$ cm.

ce qui est en dessous des limites d'erreur de mesure ($\pm 5.10^{-4}$ cm, pour la mesure de D_t voir § 1-2-3, chapitre I).

Cette approximation permet de simplifier le calcul de h_t et de S_t .

$$h_t = h_a + D_f - D_t + h_a \alpha_T (T - T_a)$$

$$S_t = \pi r_a^2 (1 + \alpha_T (T - T_a))^2 \neq S_a (1 + 2 \alpha_T (T - T_a)).$$

Il faut noter que la valeur du coefficient de dilatation du carbure de bore à haute température α_T est assez mal connue, elle est de l'ordre de $6,8 \cdot 10^{-6}$ à 2100°C selon une courbe expérimentale [1] ; elle est de $8 \cdot 10^{-6}$ d'après la formule

$$\alpha_T = 3,016 \times 10^{-6} + 4,30 \cdot 10^{-9}T - 9,18 \cdot 10^{-13}T^2 \quad | 2 |$$

où T est exprimée en degrés Celsius.

Nous pouvons calculer ainsi la densité ρ_t

$$\rho_t = \frac{\rho_a h_a S_a}{S_a (1 + 2\alpha_T(T - T_a)) (h_a + D_f - D_t + h_a \alpha_T(T - T_a))}$$

soit :

$$\rho_t = \frac{\rho_a h_a}{(1 + 2\alpha_T(T - T_a)) (h_a + D_f - D_t + h_a \alpha_T(T - T_a))}$$

CALCUL DE LA DENSITE THEORIQUE (densité du matériau parfaitement compact)
 ρ_T DU MATERIAU POUR LA TEMPERATURE NOMINALE DE L'ESSAI

De l'expression précédente nous pouvons écrire que :

$$\rho_T = \frac{\rho_{T_a} h_a}{(1 + 2\alpha_T(T - T_a)) (h_a + h_a \alpha(T - T_a))}$$

avec ρ_{T_a} = densité théorique du matériau à température ambiante

et $D_f = D_t$

d'où :

$$\rho_T = \frac{\rho_{T_a}}{(1 + 2\alpha_T(T - T_a)) (1 + \alpha_T(T - T_a))} \neq \frac{\rho_{T_a}}{(1 + 3\alpha_T(T - T_a))}$$

La densité du carbure de bore "B₄C" ($\rho_{T_a} = 2,52 \text{ g.cm}^{-3}$, voir § 2-3-4, chapitre II) est de l'ordre de 2,40 à 2,42 g.cm^{-3} à 2100°C, pour des valeurs de α_T respectivement égales à 8.10^{-6} et $6.8.10^{-6}$ | 1, 2 |. La variation relative de la densité théorique liée à la température est de l'ordre de 4 à 5 % ($\frac{\rho_T - \rho_{T_a}}{\rho_{T_a}} = 4-5.10^{-2}$).

CALCUL DE LA POROSITE AU COURS DU RETRAIT DE L'ECHANTILLON

C'est un des paramètres qui est utilisé pour l'étude de la cinétique du frittage. La porosité π_t est définie par l'égalité :

$$\pi_t = 1 - \frac{\rho_t}{\rho_T} = 1 - d_t \quad d_t : \text{densité relative}$$

nous avons en particulier à température ambiante : $\pi_a = 1 - \frac{\rho_a}{\rho_{T_a}}$

La porosité de l'échantillon peut être calculée en chaque instant au cours de la compression à chaud à partir des équations précédentes, soit :

$$\pi_t = 1 - \frac{\frac{\rho_a h_a}{(1 + 2\alpha_T(T-T_a)) (h_a + D_f - D_t + h_a \alpha_T(T-T_a))}}{\frac{\rho_{T_a}}{(1 + 2\alpha_T(T-T_a)) (1 + \alpha_T(T-T_a))}}$$

ou encore après simplification :

$$\pi_t = 1 - \frac{\rho_a h_a (1 + \alpha_T(T-T_a))}{\rho_{T_a} (D_f - D_t + h_a (1 + \alpha_T(T-T_a)))}$$

ou encore :

$$\pi_t = 1 - d_t = 1 - \underbrace{\frac{\rho_a}{\rho_{T_a}} \cdot \frac{1}{1 + \frac{D_f - D_t}{h_a}}}_{\text{incertitude}} \left[\underbrace{1 + \alpha_T (T-T_a) \left(1 - \frac{h_a}{D_f - D_t + h_a}\right)}_{E_s = \text{erreur systématique}} \right]$$

On peut séparer l'expression de π_t , la porosité, en deux parties, l'une sur laquelle il faut faire porter un calcul d'incertitude, l'autre est l'expression directe de l'erreur systématique faite si l'on ramène tous les calculs à l'ambiante.

$$E_s = \alpha_T(T-T_a) \left(1 - \frac{h_a}{D_f - D_t + h_a}\right) \quad (\text{courbe 1 sur les figures A et B})$$

nous calculerons dans un premier temps l'incertitude sur la densité :

$$\frac{\Delta d_t}{d_t} = \frac{\Delta \rho_a}{\rho_a} + \frac{\Delta \rho_{T_a}}{\rho_{T_a}} + \frac{\Delta \left(1 + \frac{D_f - D_t}{h_a}\right)}{1 + \frac{D_f - D_t}{h_a}} \quad \text{avec}$$

$$\frac{\Delta \left(1 + \frac{D_f - D_t}{h_a}\right)}{1 + \frac{D_f - D_t}{h_a}} = \frac{\Delta \left(\frac{D_f - D_t}{h_a}\right)}{1 + \frac{D_f - D_t}{h_a}} = \frac{\frac{D_f - D_t}{h_a}}{1 + \frac{D_f - D_t}{h_a}} \left| \frac{\Delta(D_f - D_t)}{D_f - D_t} + \frac{\Delta h_a}{h_a} \right|$$

nous prendrons les valeurs suivantes, en supposant $\pi_0 = 50\%$ de porosité en début de compression et 0 en fin, ce qui a pour effet de majorer les effets en prenant les valeurs extrêmes.

$$\rho_a = 2,52 \pm 0,005 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$\rho_{T_a} = 2,52 \pm 0,002 \text{ g.cm}^{-3}$$

$$h_a = 1,4 \pm 0,025 \text{ cm}$$

$$\alpha_T = (7,4 \pm 2) \cdot 10^{-6} \text{ (moyenne des deux valeurs de la littérature [1] [2])}$$

$$T = 2100 \pm 10^\circ\text{C}$$

$$T_a = 25 \pm 0,1^\circ\text{C}$$

$$D_f = 1,4 \pm 0,0005 \text{ cm}$$

$$D_t \text{ variant de } 0 \pm 0,0005 \text{ cm à } 1,4 \pm 0,0005 \text{ cm,}$$

$$\text{il vient } E_s = 7,4 \cdot 10^{-6} \cdot 20 \cdot \left(1 - \frac{1,4}{2,8 - D_t}\right)$$

$$\frac{\Delta d_t}{d_t} = 2 \cdot 10^{-3} + 10^{-3} + \left(\frac{1,4 - D_t}{2,8 - D_t}\right) \left(\frac{10^{-3}}{1,4 - D_t} + 2 \cdot 10^{-2}\right)$$

quand le déplacement D_t varie de 0 à 1,4 cm la densité relative d_t passe de 50 % à 100 %.

A partir de l'incertitude sur la densité (représentée en figure A) on peut calculer l'incertitude sur la porosité (figure B) :

$$\frac{\Delta \pi_t}{\pi_t} = \frac{\Delta(1 - d_t)}{1 - d_t} = \frac{\Delta d_t}{1 - d_t} = \frac{\Delta d_t}{d_t} \cdot \frac{d_t}{1 - d_t}$$

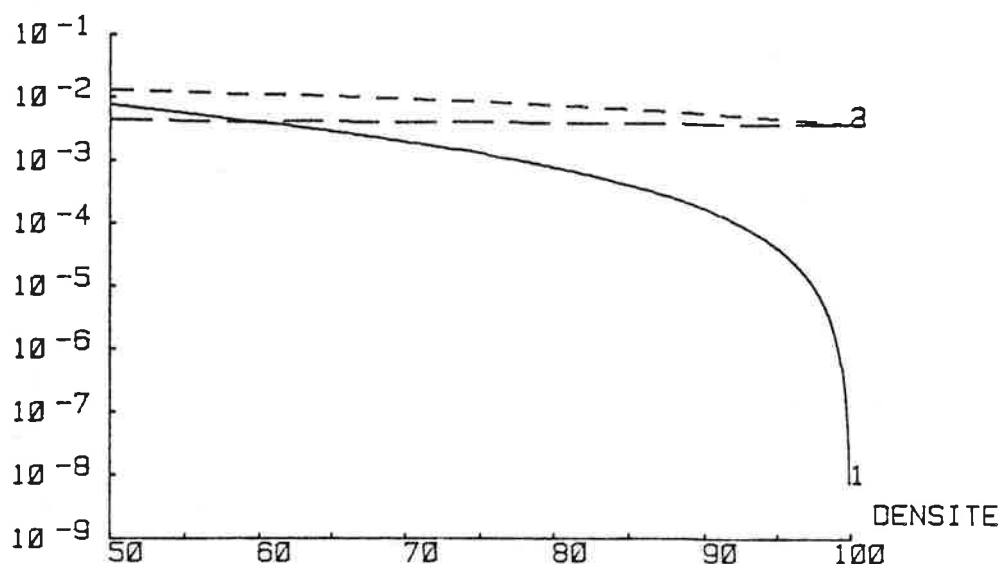


Figure A - ERREUR ET INCERTITUDE RELATIVE SUR LA DENSITE

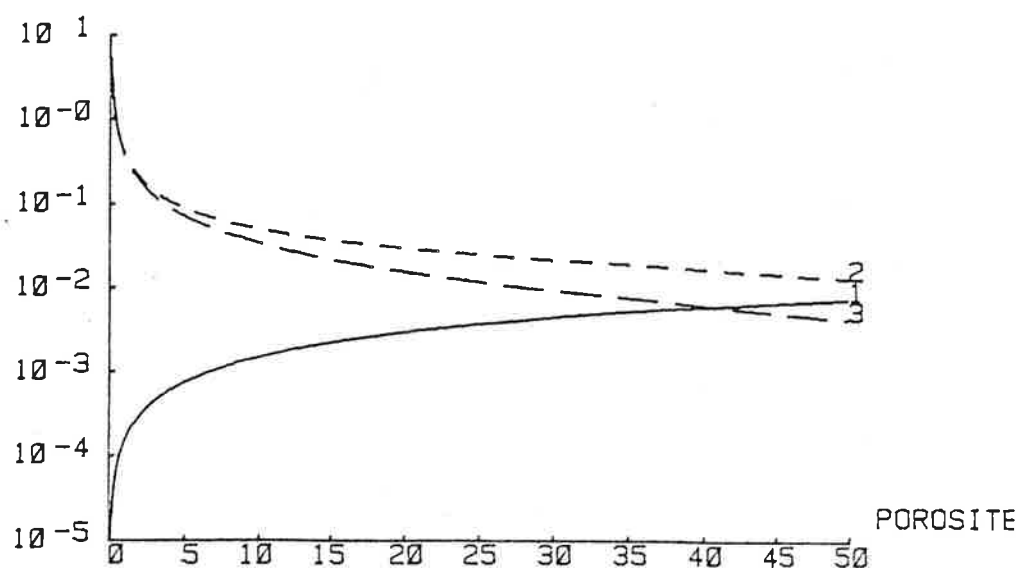


Figure B - ERREUR ET INCERTITUDE RELATIVE SUR LA POROSITE

- 1 : ERREUR DU CALCUL A L'AMBIANTE
- - - 2 : INCERTITUDE POUR $d_{HA}/HA=10^{-2}$
- . - 3 : INCERTITUDE POUR $d_{HA}/HA=10^{-3}$

Les valeurs des erreurs et incertitudes varient avec la porosité. La simplification qui consiste à négliger le terme d'erreur en $(1 - K \alpha_t)$ indiquée sur les courbes 1 des figures A et B est justifiée, celui-ci est toujours inférieur à l'incertitude, il diminue quand la porosité tend vers 0.

On peut donc utiliser la formule simplifiée suivante :

$$\pi_t = 1 - \frac{\rho_a h_a}{\rho_{Ta} (D_f - D_t + h_a)}$$

L'incertitude sur le calcul de la densité relative dépend principalement de l'erreur sur la mesure de la hauteur h_a finale de l'échantillon (Fig. A, courbes 2 et 3). Cette mesure est délicate ; après compression à chaud, les cylindres obtenus présentent des surfaces inférieures et supérieures concaves, le rayon de courbure étant d'autant plus petit que l'échantillon est riche en bore.

Nous avons porté (figure A) des valeurs pour $\frac{\Delta h_a}{h_a}$ égales respectivement à 10^{-2} (courbe 2) et 10^{-3} (courbe 3). Vers la fin de la compression l'incertitude sur h_a a un effet négligeable sur $\frac{\Delta d_t}{d_t}$, la mesure de densité et la valeur de la densité théorique jouent le rôle principal.

Par contre, le calcul de la porosité est affecté d'une incertitude relative qui croît dramatiquement vers les faibles porosités : 10 % d'erreur sur la valeur d'une porosité de 3,5 % du fait d'une incertitude absolue constante voisine de $\pm 0,37$ %. Cela rend impossible toute mise en évidence d'une densité limite si celle-ci se trouve inférieure de moins de 1 % de la densité théorique.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] M. QUETIER, note CEA-N-2060, novembre 1978.
- [2] D.E. MAHAGIN, J.L. BATES, D.E. BAKER, Rep. HEDL-TME 73-78 (1973).

ANNEXE : IV

ÉCOLE NATIONALE SUPÉRIEURE
DES MINES DE SAINT-ÉTIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

CROISSANCE EN FLUX DU BORURE DE SILICIUM " B_3Si "

Le diagramme de phases bore silicium a fait l'objet de nombreuses études [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. La figure 1 présente les résultats de l'étude de LUGSCHEIDER et de ses collaborateurs. Le système bore silicium comporte deux borures de silicium soit respectivement B_6Si et B_3Si (ou $B_{31}Si_{11}$). Le borure de silicium B_3Si ou B_4Si est un composé péritectique, de la même famille que le carbure de bore (composé d'insertion du bore rhomboédrique α), qui se transforme au-dessus d'une température de $1340^\circ C$ [4].

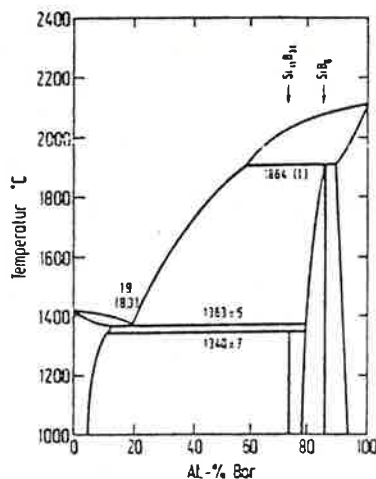


FIGURE 1 - Système bore-silicium d'après [4].

La méthode dite de croissance en flux consiste à dissoudre dans un solvant approprié le matériau considéré et par sursaturation de la solution obtenue, provoquer la nucléation et la précipitation lente du solide sous forme monocristalline [9, 10]. Cette technique a été appliquée dans des études récentes pour la préparation de certains borures [11, 12]. Nous avons dans une étude préliminaire, mis en oeuvre la méthode de la croissance en flux pour préparer le borure de silicium B_3Si en utilisant successivement l'aluminium et le cuivre comme solvant.

1) UTILISATION DE L'ALUMINIUM

Nous avons étudié un mélange contenant 40 at.B%, 40 at.Si% et 20 at.Al%. 10 g. de ce mélange ont été fondus sous argon dans un creuset en alumine (voir § 1-2-2, chapitre I). Les vitesses de montée et de descente en température ont été respectivement de $1700^{\circ}\text{C h}^{-1}$ et de $200^{\circ}\text{C h}^{-1}$. Pour cet échantillon les métallographies obtenues montrent (figure 2) une phase sombre (cristallisation primaire la microdureté Knoop mesurée est : $\text{HK}_{100\text{g}} = 2920 \text{ kg.mm}^{-2}$, $\text{HK}_{200\text{g}} = 2470 \text{ kg.mm}^{-2}$) qui correspond à un borure d'aluminium, une phase claire très riche en silicium, et une zone intermédiaire très riche en aluminium.

2) UTILISATION DU CUIVRE

C'est historiquement par cette méthode que MOISSAN a préparé pour la première fois un carbure de bore [13]. Le mélange étudié contient : 33 at.B%, 33 at.Si%, 33 at.Cu%. 15 g de ce mélange ont été fondus à 1740°C sous argon dans un creuset en alumine. La vitesse de refroidissement a été choisie égale à $200^{\circ}\text{C h}^{-1}$ ($\approx 3,3^{\circ}\text{C mn}^{-1}$).

Pour cet échantillon, les métallographies (figure 3) présentent trois phases. Celles-ci ont été identifiées à partir de profils effectués à la microsonde électronique (raie $\text{K}_{\alpha 1}$ du cuivre et du silicium).

- la phase sombre correspond à un borure de silicium ($\text{HK}_{100\text{g}} = 2720 \text{ kg.mm}^{-2}$, $\text{HK}_{200\text{g}} = 2350 \text{ kg.mm}^{-2}$).

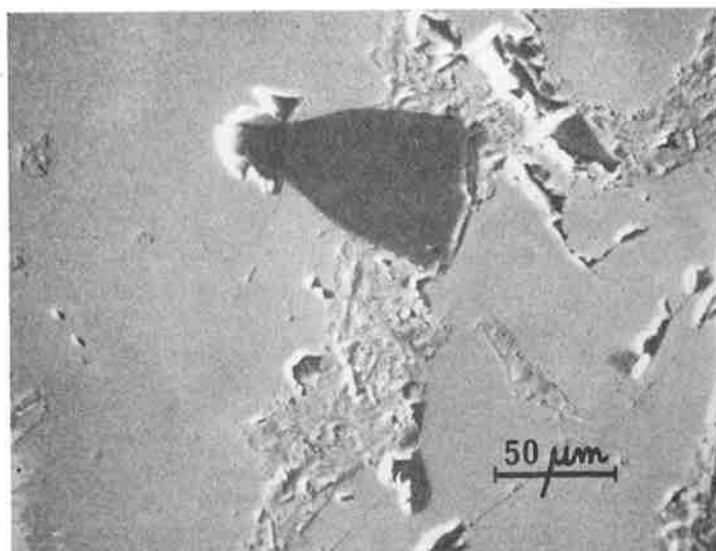
- la phase grise est très riche en silicium

- la phase claire est très riche en cuivre.

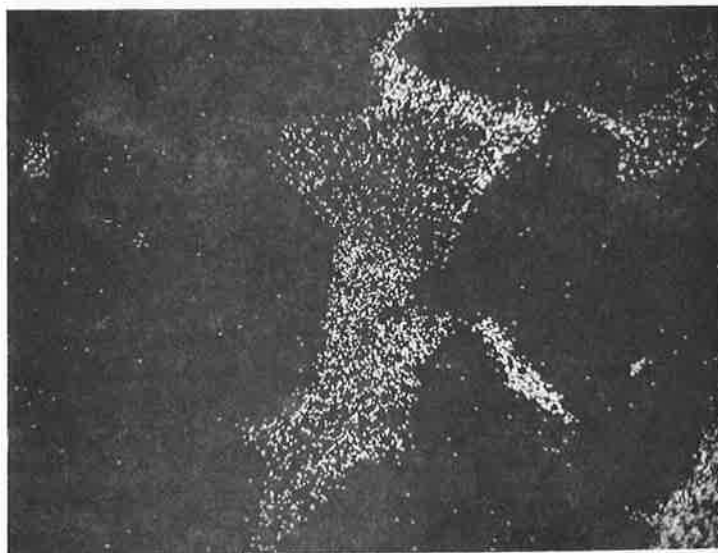
Les cristaux de borure de silicium ont été isolés par dissolution du cuivre et du silicium dans de l'acide nitrique bouillant. La figure 4 présente un des cristaux recueilli.

Les clichés de diffraction de rayons X effectués sur une poudre obtenue par broyage de ces cristaux sont identiques à celui qui est présenté dans la fiche 13-210 du fichier JCPDS [14] correspondant au composé B_4Si .

Les bandes d'absorption infra-rouge obtenues pour ce composé sont respectivement : 1550 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 873 cm^{-1} , 776 cm^{-1} et 707 cm^{-1} , le spectre ressemble à celui qui a été présenté pour le carbure de bore (figure 5).



a)



b)



c)

Figure 2 — Phases obtenues après croissance en flux dans de l'aluminium (x320)
(mélange 40 at B%, 40 at Si%, 20 at Al %).

- a) électrons rétrodiffusés
- b) image X en aluminium
- c) image X en silicium.

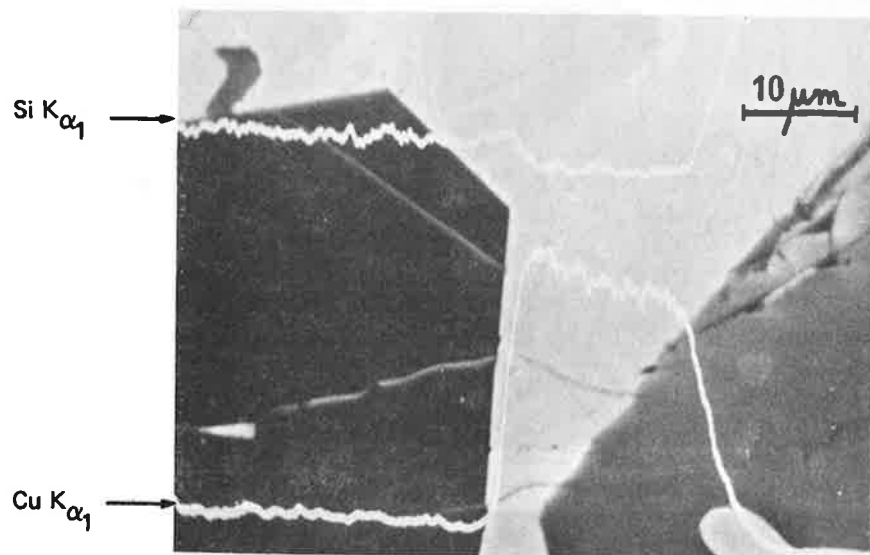


Figure 3 — Phases obtenues après une croissance en flux dans le cuivre (x1500)
(mélange : 33 at B%, 33 at Si%, 33 at Cu%).

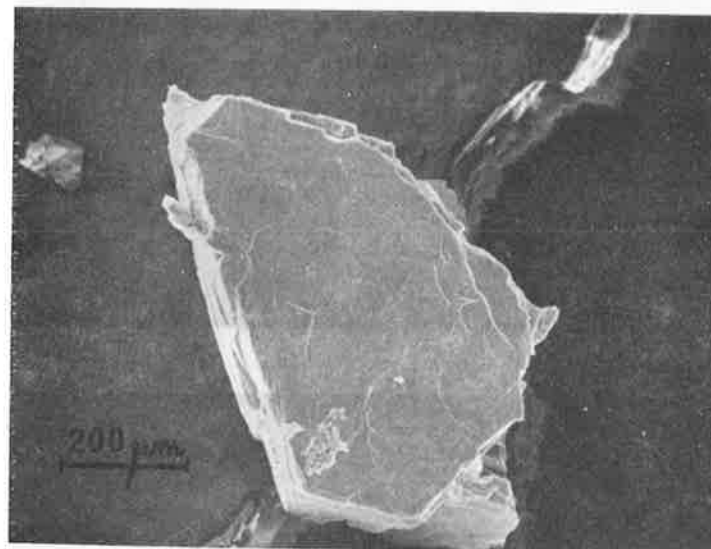


Figure 4 — Exemple de cristal de B₃ Si obtenu après croissance en flux dans le cuivre (x80)
(mélange : 33 at B%, 33 at Si%, 33 at Cu%).

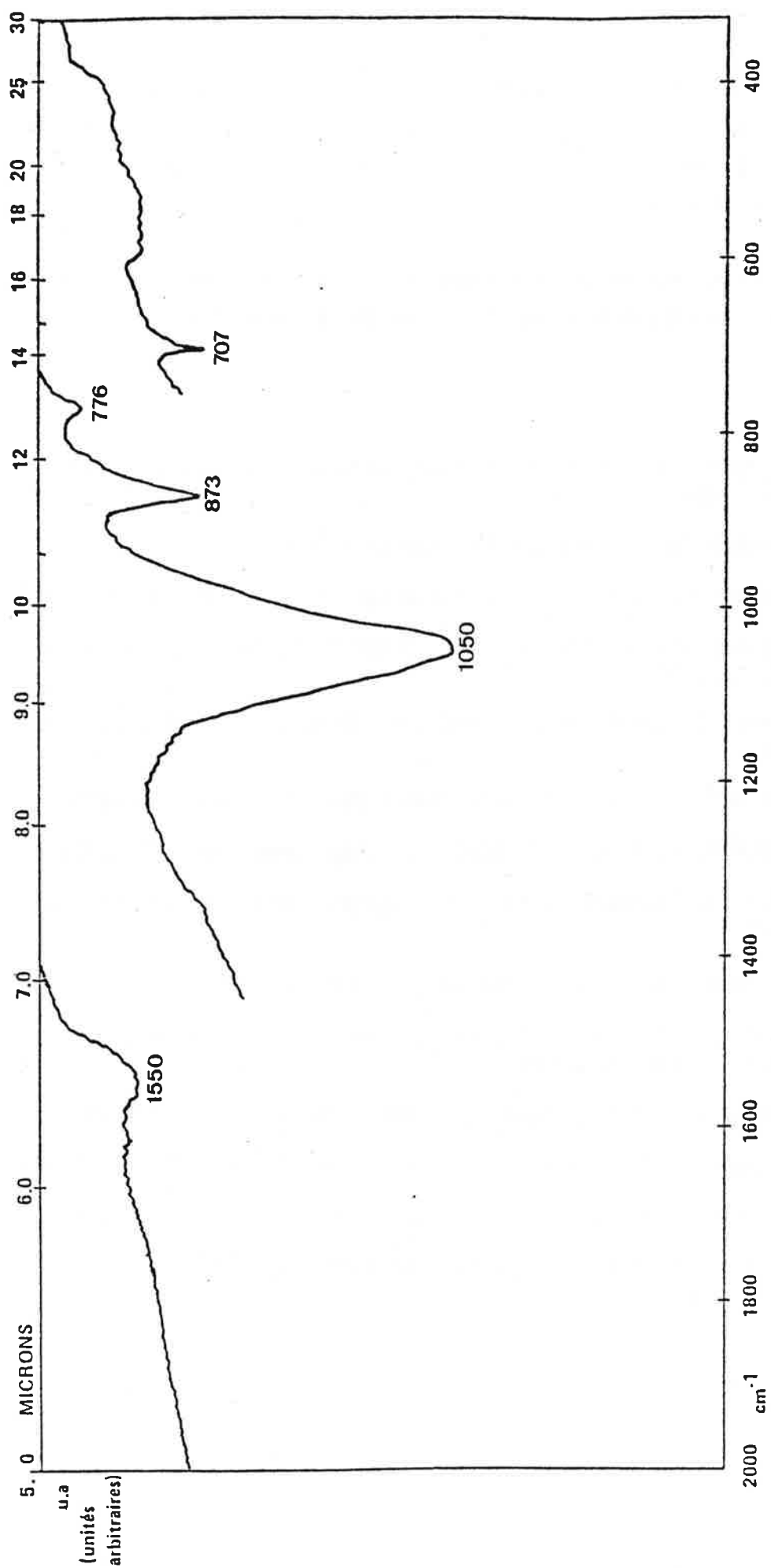


Figure 5 - Spectre d'absorption infra-rouge du borure de silicium $B_{3-4}Si$

La quantité de poudre obtenue ne nous a pas permis d'effectuer une analyse chimique de cette phase.

La préparation du borure de silicium par croissance en flux dans du cuivre est possible. Une étude complémentaire devrait permettre de préciser de meilleures conditions d'obtention avec en particulier l'optimisation de la composition du mélange de départ.

L'extension de cette méthode au carbure de bore devrait permettre, une meilleure connaissance de la structure de ce composé à partir de l'étude de monocristaux.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.P. ELLIOTT, constitution of binary alloys, 1 st suppl., Mc Graw-Hill, New-York, 1965.
- [2] W.A. KNARR, Diss. University of Kansas (1969).
- [3] G.V. SAMSONOV, V.M. SLEPTSOV, Poroshkov. Metall. 24 (1965), 5-6.
- [4] E. LUGSCHEIDER, H. REIMANN, W.J. QUADAKKERS, Ber. Dt. Keram. Ges. 56, 10 (1979), 301-305.
- [5] B. ARMAS, C. COMBESCURE, G. MALE, M. MORALES, J. Less Common Met. 67 (1979), 449-453.
- [6] J.C. VIALA, J. BOUIX, J. Less Common Met. 71 (1980), 195-206.
- [7] J.C. VIALA, R. HILLEL, J. BOUIX, J. Less Common Met. 71 (1980), 207-218.
- [8] G. MALE, D. SALANOUBAT, Rev. Int. Hautes Temper. et Réfract. 18 (1981), 109-120.
- [9] M. POUCHARD, Actualité chimique, 5, (1979), 7-22.
- [10] D. ELWELL, H.J. SCHEEL, Crystal Growth from high Temperature solutions Academic Press. New-York (1975).
- [11] G. JANGG, R. KIEFFER, Monatsch. Chem. 104, 11(1973), 226-233.
- [12] I. HIGASHI, Y. TAKAHASHI, T. ATODA, J. cryst. Growth 33, 2 (1976), 207-211.
- [13] H. MOISSAN, C.R. 118 (1894), 556-560.
- [14] J.C.P.D.S. International Center for diffraction data.

A U T O R I S A T I O N D E S O U T E N A N C E

VU les dispositions de l'article 5 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de Messieurs

- . HAGENMULLER, Professeur
- . COHEN ADAD, Professeur
- . THEVENOT, Maître de recherche

Monsieur Michel B O U C H A C O U R T

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention du grade de
DOCTEUR D'ETAT ES SCIENCES.

Fait à Grenoble, le 24 mai 1982

Le Président de l'U.S.M.G.

Le Président de l'I.N.P.-G.



D. BLOCH
Président
de l'Institut National Polytechnique
de Grenoble

